Beitrag zur Kenntnis des Glyoxalins.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

Georg-Augusts-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Friedrich Rung

aus Köln-Ehrenfeld.

Göttingen 1891.

Druck der Dieterich'schen Univ.-Buchdruckerei

(W. Fr. Kästner).

Termin der mündlichen Prüfung:
2. März 1891.
Referent: Herr Prof. Dr. O. Wallach.

Herrn

Professor Dr. Otto Wallach

in hoher Verehrung und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Debus, der Entdecker[1]) des Glyoxalins, konnte die den Chemiker in erster Linie interessirende Frage nach der Constitution einer neuen Verbindung für die von ihm aufgefundene, neue organische Base, das Glyoxalin, $C_3 H_4 N_2$, noch nicht in Erwägung ziehen, da seine Untersuchungen noch ein zu dürftiges Beobachtungsmaterial geliefert hatten. Erst nachdem Wyss 1876 und im folgenden Jahre durch seine Arbeiten die Eigenschaften des Glyoxalins etwas näher kennen gelehrt hatte, entspann sich in der Literatur eine lebhafte Diskussion über die Atomverkettung in dieser Base. Im Verlaufe der Untersuchungen, welche über diesen Gegenstand angestellt wurden, haben sich drei Hauptansichten über die Struktur des Glyoxalins herausgebildet, die wesentlich verschieden sind.

Neben den Arbeiten, welche diese drei Hauptabschnitte in der Geschichte des Glyoxalins kennzeichnen, erschien noch eine Anzahl von anderen Abhandlungen, die hauptsächlich nur dazu beitrugen, das experimentelle Material zu vermehren, welche jedoch an der Aufklärung der Constitutionsfrage nur geringen, oder gar keinen Anteil haben.

Debus[1]) fand das Glyoxalin, als er auf das von ihm[2]) durch Oxydation des Aethylalkohols mittelst Salpetersäure erhaltene Glyoxal Ammoniak einwirken liess.

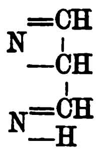
---

1) Annalen 107, 204.

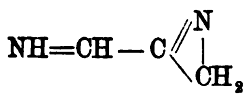
2) Annalen 100, 1; 102, 20.

Die nächsten Arbeiten über die Base nach ihrer Entdeckung rühren von Wyss[1]) her. Fast gleichzeitig war Ljubavin[2]) mit der Untersuchung des Glyoxalins beschäftigt.

Wyss stellte zuerst das Glyoxalin rein dar, bestimmte seine physikalischen Eigenschaften und studirte besonders die Einwirkung von Halogenalkylen auf Glyoxalin, wobei er feststellen konnte, dass von den beiden in der Base enthaltenen Stickstoffatomen eines in Form einer Imidgruppe, das andere in tertiärer Bindung sich befinde. Dieses Resultat wurde durch zahlreiche spätere Untersuchungen bestätigt. Ferner fand Wyss, dass ein Wasserstoffatom des Glyoxalins durch Metall und die drei übrigen durch Brom ersetzbar sind. Mit Säurechloriden und Anhydriden konnte er keine Einwirkung erzielen. Auf Grund seiner Studien stellte Wyss für das Glyoxalin die folgende Formel auf:



Diese und eine fast gleichzeitig von Ljubavin[3]) aufgestellte Formel:



sind jedoch in der späteren Diskussion über die Constitution des Glyoxalins bedeutungslos geblieben. Im übrigen tragen die Arbeiten von Wyss nur den Charakter von vorläufigen Untersuchungen.

Hieran anschliessend ist eine Arbeit von H. Goldschmidt zu erwähnen, durch welche die Glyoxalinforschung zu der ersten der oben angedeuteten drei Hauptphasen in

1) Berichte IX, 1543; X, 1365.
2) Jahresbericht für 1882, 479; Berichte VIII, 768.
3) Jahresbericht 1882, pag. 479.

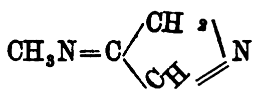
ihrer Entwickelung hinübergeleitet wurde, nämlich zur Erforschung der

1) Beziehungen des Glyoxalins zu den Oxalinbasen.

Goldschmidt[1]) suchte durch trockene Destillation des aus dem durch Einwirkung von überschüssigem Jodmethyl auf Glyoxalin erhaltenen Methylglyoxalinmethyljodid mit feuchtem Silberoxyd dargestellten Methylglyoxalinmethyloxydhydrates eine stickstofffreie oder ärmere Verbindung zu gewinnen. In das Destillat ging jedoch eine ölige Flüssigkeit, welche die Zusammensetzung eines methylirten Glyoxalins hatte, und deren physikalische Eigenschaften eine grosse Aehnlichkeit mit dem von Wallach[2]) früher dargestellten Oxalmethylin zeigten.

Die von Goldschmidt ausgesprochene Vermutung, seine Base, von der Zusammensetzung $C_4H_6N_2$ möchte identisch sein mit dem gleich zusammengesetzten Oxalmethylin, wurde nun von Wallach[3]) experimentell als richtig erwiesen.

Das in die Reihe der Oxalinbasen gehörende Oxalmethylin war von Wallach aus dem von ihm mittelst Phosphorpentachlorid aus symmeterischem Dimethyloxamid erhaltenen Chloroxalmethylin[4]) mittelst rauchender Jodwasserstoffsäure[5]) dargestellt und demselben auf Grund seiner Bildungsweise und seiner Reaktionen die Formel[6])

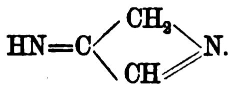


als die seiner Struktur wahrscheinlich entsprechende bei-

1) Berichte XIV, 1844.
2) Ann. 214, 308.
3) Annalen 214, 320 f. u. Berichte XV, 646 f.
4) Annalen 184, 51; 214, 307.
5) Annalen 214, 308.
6) Annalen 214, 324 f. u. Berichte XV, 647 ff.

gelegt worden, welche in befriedigender Weise das ganze Verhalten der Base erklärte.

Da sich nun, wie Wallach[1]) weiter zeigte, aus dem Glyoxalin durch Ersetzung des Imidwasserstoffes durch die Methylgruppe Methylglyoxalin erhalten lässt, welches mit Oxalmethylin identisch ist, so muss die dem Oxalmethylin = Methylglyoxalin zu Grunde liegende, sekundäre Base das Glyoxalin selbst sein, demselben also wahrscheinlich die Formel[2]) zukommen:



Dass sich die Beziehungen zwischen Glyoxalin und den Oxalinbasen nicht nur auf die Identität von Oxalmethylin und Methylglyoxalin beschränken, wies Wallach[3]) später nach durch Vergleichung der Einwirkungsprodukte von Brom auf alkylirte Glyoxaline einerseits und Oxalinbasen andererseits.

Am überzeugendsten erwies es sich jedoch, dass die Oxalinbasen als Abkömmlinge des Glyoxalins zu betrachten sind, als es Wallach gelang, nachzuweisen, dass man in folgender Weise die Oxaline synthetisch erhalten kann: Er gewann aus den durch Pyrooperationen aus den Alkylglyoxalinen erhältlichen, und mit diesen isomeren Paraalkylglyoxalinen[4]) von der allgemeinen Formel:

$$C_3H_2(C_nH_{2n+1})N.NH$$

durch Einwirkung von Halogenalkylen von der Zusammensetzung:

$$C_{n+1}H_{2n+3}X$$

(wo n in beiden Formeln denselben Wert hat), Basen, denen die allgemeine Formel:

1) Ann. 214, 319 u. Berichte XV, 647 ff.

2) Ann. 214, 326.

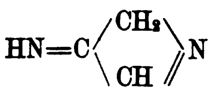
3) Berichte XVI, 536 ff., und Ann. 184, 49.

4) Ann. 214, 294 f., Ann. 214, 305 f., 310 f., 315 f. und Berichte XVI, 541 ff.

$$C_3H_2(C_nH_{2n+1})N.NC_{n+1}H_{2n+3}$$

zukommt, und welche mit den durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf symmetrisch alkylsubstituirte Oxamide[1]) und Entchlorung der erhaltenen chlorhaltigen Körper von Wallach dargestellten Oxalinbasen identisch[2]) sind.

Die Untersuchung der Oxalinbasen[3]) war zu der Zeit, als die eben angedeuteten Beziehungen aufgeklärt wurden, schon sehr eingehend und umfassend ausgeführt worden und mit Rücksicht auf die damals bekannten Bildungsweisen und Reaktionen hatte die von Wallach gegebene Formulirung für das Glyoxalin:



sehr viel für sich, obschon von genanntem Forscher der Formel nie eine entscheidende Bedeutung beigemessen worden ist.

Während noch die letzten der angeführten Arbeiten in der Ausführung begriffen waren, wurde eine neue Ansicht über den atomistischen Bau des Glyoxalins ausgesprochen, welche sich auf die Aehnlichkeit einer Bildungsweise des Glyoxalins mit derjenigen des Lophins stützt. Demgemäss soll dem Glyoxalin eine dem Lophin ähnliche Constitution zukommen. Diese Ansicht wurde zuerst von Radziszewski[4]) geäussert und damit die Erforschung der

2) Beziehungen des Glyoxalins zum Lophin

angebahnt.

---

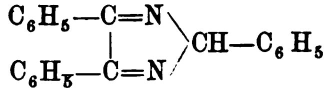
1) Ann. 184, 33; 214, 257.

2) Berichte XVI, 542 ff.

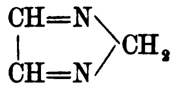
3) Ausser Annalen 184 u. 214 vergl. Wallach u. Oppenheimer Berichte X, 1193; Wallach u. Stricker Berichte XIII, 511; Wallach u. Schulze, Berichte XIII, 514; und die betreffenden Dissertationen, Bonn 1878, 1880 etc.

4) Berichte XV, 1494.

Radziszewski stellte für das Lophin die Formel[1]) auf:

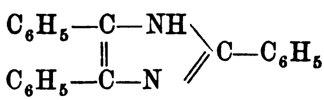


und analog formulirt er das Glyoxalin:

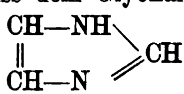


Da diese Formel der sekundären Natur des Glyoxalins nicht Rechnung trägt, konnte sie keinen Anspruch auf ernstliche Berücksichtigung erheben und wurde auch bald durch zahlreiche Argumente von anderen Chemikern widerlegt[2]).

Die von Radziszewski ausgesprochene Ansicht wurde dann besonders von Japp vertreten; jedoch bewies dieser Chemiker, dass dem Lophin eine andere Constitution zukommt, als Radziszewski behauptete. Nach seinen eingehenden Untersuchungen[3]) über die Condensation von Verbindungen, welche die Dikarbonylgruppe enthalten mit (aromatischen) Aldehyden bei Gegenwart von Ammoniak muss dem Lophin, welches durch Condensation von Benzil mit Benzaldehyd und Ammoniak entsteht, die Formel zukommen:



und demgemäss muss dem Glyoxalin die Formel:



beigelegt werden.

---

1) Berichte XV, 1494.

2) vergl. besonders Wallach Annalen 214, 326, Berichte XV, 648 ff.; Berichte XVI, 539 f.; Japp, Berichte XVI, 284.

3) Japp und seine Schüler Wilcock u. Streatfield, Chem. Soc. Journ. Trans. 1880, 661; 1881, 225; 1882, 146; ferner Berichte XV, 2410; Japp u. Robinson, Berichte XV, 1268; Berichte XVI, 284.

Experimentelle Beweise für diese Auffassung brachte Japp nur hinsichtlich des Lophins.

Besonders wichtige Stützen für die von Japp gegebene Formulirung für das Lophin, nach welcher dieses in die Klasse der Hübnerschen Anhydrobasen gehört, und analog des Glyoxalins, welches das einfachste Lophin der Fettreihe darstellen müsste, sind die von E. Fischer und Troschke [1]) ausgeführte Oxydation des Lophins mittelst Chromsäure, wobei es sich glatt in Benzamid und Dibenzamid spaltet, und die von Japp [2]) ausgeführte Reduktion, wobei Benzoesäure und Ammoniak abgespalten wird.

Experimentaluntersuchungen mit Glyoxalin wurden von Japp nicht ausgeführt, sondern unter Annahme der Aehnlichkeit im inneren Bau des Glyoxalins mit Lophin, die bei der Untersuchung des letzteren gewonnenen Resultate ohne weiteres auf das Glyoxalin ausgedehnt.

Die Anhydrobasenformel hat sehr vieles für sich und erklärt gut die meisten Reaktionen des Glyoxalins. Jedoch besteht die grosse Schwierigkeit [3]), mittelst jener Formel in einfacher Weise die Bildungsweise des mit dem Methylglyoxalin identischen Oxalmethylins zu erklären. Zu dieser Schwierigkeit ist durch die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen noch eine neue hinzugekommen, welche an geeigneter Stelle besprochen ist.

Im Anschlusse an die angeführten Arbeiten sind nun noch einige Untersuchungen zu erwähnen, die im wesentlichen nur zur Vermehrung des experimentellen Materials beigetragen haben. Sie rühren hauptsächlich von Radziszewski und seinen Schülern her.

In einer Arbeit über Glyoxalin und Homologe [4]) teilt Radziszewski eine neue Synthese der früher von Wallach durch Pyrooperationen aus den alkylirten Glyoxalinen ge-

1) Berichte XIII, 706.
2) Berichte XV, 2418.
3) Japp, Berichte XV, 2420; Wallach, Berichte XVI, 546.
4) Berichte XV, 2706.

wonnenen Paraalkylglyoxaline mit. Radziszewski[1]) gewinnt dieselben durch Condensation von Glyoxal mit Aldehyden und Ammoniak. In der angegebenen Weise stellt Radziszewski[2]) eine grössere Anzahl von Paraalkylglyoxalinen und aus diesen eine Reihe von Oxalinbasen dar, welche er nach einem neuen, von der Wallachschen Bezeichnungsweise abweichenden Nomenklaturprincip[3]) benennt. Ferner berichtet er[4]) über die Produkte der Oxydation der Oxalinbasen mittelst Wasserstoffsuperoxyd.

Im Sinne des genannten Chemikers arbeiteten seine Schülers M. Karcz[5]) und J. Rieger[6]). Sie stellten eine

---

1) Anmerkung. In derselben Arbeit berichtet Radziszewski über die Darstellung eines Tribromparaoxalmethylins; die Existenz dieses Tribromids dürfte aber nur eine vermeintliche sein, denn Wallach hat auf das Bestimmteste nachgewiesen (Berichte XVI, 536) dass in den Oxalinbasen, also auch in den Paraalkylglyoxalinen, welche die jenen zu Grunde liegenden sekundären Basen sind (vergl. Annalen 214, 326 u. Berichte XVI, 542 ff.), nur zwei Wasserstoffatome durch Brom ersetzbar sind, wenn man nicht annimmt, dass auch der Imidwasserstoff durch Brom ersetzt wird. Ueberdies steht die angebliche Existenz des Radziszewskischen Tribromparaoxalmethylins in direktem Widerspruche mit einer von ihm und Szul an anderer Stelle gemachten Angabe über die Einwirkung von Brom auf das von Radziszewski sogenannte Glyoxalisoamylin, welches eine ähnliche Constitution hat, wie das Paramethylglyoxalin (Berichte XVII, 1291). Sie erhielten ein Dibromsubstitutionsprodukt, wie es zu erwarten war. Zwar bildet sich bei Einwirkung von überschüssigem Brom auf dieses Dibromid ein Tribromid, welches jedoch mit SO_2 leicht ein Bromatom abgibt, also jedenfalls zu den von Wallach bei den Oxalinbasen häufig beobachteten Polybromiden gehört. (Vgl. Ann. 184, 47, 48, 57; 214, 283 ff. 304; Berichte XVI, 537.) Das beständige Substitutionsprodukt ist das Dibromid.

2) Berichte XV, 2706; XVI, 487; XVI, 747; XVII, 1291.

3) Berichte XVI, 487.

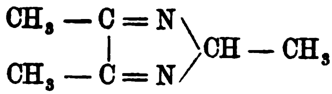
4) Berichte XVII, 1289.

5) Wiener Monatshefte VIII, 1887.

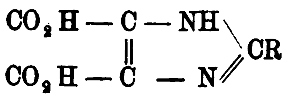
6) Wiener Monatshefte IX, 1888.

Reihe neuer Paraalkylglyoxaline und deren Alkylderivate, die sich ableitenden Oxalinbasen dar.

An dieser Stelle ist noch eine Beobachtung von Pechmann [1]) zu erwähnen. Er gewann durch Condensation von Diacetyl mit Ammoniak ein Trimethylglyoxalin und schloss sich hinsichtlich der Constitutionsfrage der damals längst widerlegten Radziszewskischen Ansicht an, indem er das Trimethylglyoxalin folgendermassen formulirte:



Endlich gehört hierhin noch eine Beobachtung von Maquenne [2]), welcher die Bildung von Glyoxalindikarbonsäuren beobachtete bei der Einwirkung von Ammoniak auf Dioxyweinsäure bei Gegenwart eines Aldehyds. Die allgemeine Formel dieser Säuren ist:



Den dritten Hauptabschnitt in der Geschichte der Glyoxalinforschung bilden die von A. Wohl und W. Marckwald [3]) angestellten Untersuchungen über '

3) Die Beziehungen des Glyoxalins zu den Imidazolen.

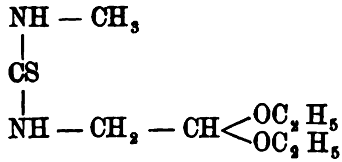
Die beiden genannten Forscher berichten über Condensationsprodukte aus Amidoacetal mit Senfölen. Der aus Amidoacetal: $NH_2 - CH_2\, CH{<}{OC_2H_5 \atop OC_2H_5}$ und Methylsenföl $CS{=}NCH_3$ entstehende Acetalylmethylthioharnstoff:

---

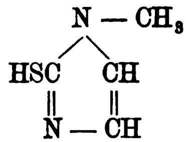
1) Berichte XXI, 1411.

2) Comptes rend. 111, 113—116, und Berichte XXIV, 658.

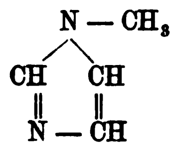
3) Berichte XXII, 568, und XXII, 1353.



geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in einen Körper über, dessen Constitution am wahrscheinlichsten durch die Formel dargestellt wird:

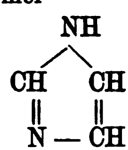


Bei anhaltendem Digeriren dieses Merkaptans mit verdünnter Salpetersäure geht dasselbe schliesslich unter Abspaltung der zur Sulfogruppe oxydirten Merkaptangruppe in den Körpern



über. Diese Verbindung ist aber nichts anderes, als das nach Japp formulirte Methylglyoxalin, und es gelang den beiden genannten Chemikern thatsächlich zu beweisen, dass dieser Körper mit Wallachs Oxalmethylin = Methylglyoxalin identisch [1]) ist.

Die obiger Verbindung zu Grunde liegende sekundäre Base von der Formel



welche also das Glyoxalin sein muss, stellt zugleich den

1) Berichte XXII, 1353 ff.

einfachsten Vertreter der grossen Klasse der Imidazole dar und wird deshalb auch schlechthin Imidazol genannt.

Wohl und Markwald glauben durch ihre Arbeit den experimentellen Beweis für die Richtigkeit der Jappschen Glyoxalinformel erbracht zu haben. Sie müssen jedoch anerkennen, dass die grosse Schwierigkeit einer Erklärung für die Identität von Methylglyoxalin und Oxalmethylin bestehen bleibt.

Um nun neue Aufschlüsse über die Natur des Glyoxalins zu erhalten und vielleicht einige Aufklärung über die noch bestehenden Schwierigkeiten zu erlangen, wurde die vorliegende Arbeit unternommen. Die durch dieselbe gewonnenen Resultate lassen sich kurz folgendermassen zusammenfassen:

A. Neue Reaktionen und Derivate des Glyoxalins.

1. **Einwirkung von Benzoylchlorid**
   a) auf Glyoxalin; zwei Wasserstoffatome der Base sind durch den Rest $C_6H_5 - CO$ ersetzbar; Dibenzoylglyoxalin;
   b) auf Paramethylglyoxalin; das erhaltene Produkt liess sich nicht charakterisiren.

2. **Neuer Beweis für die Imidnatur**
   a) des Glyoxalins; Diazobenzolglyoxalid;
   b) des Paramethylglyoxalins; Diazobenzolparamethylglyoxalid.

3. **Reduktionsversuche** mit Glyoxalin blieben resultatlos.

4. **Oxydationsversuche** mit Glyoxalin gaben nur undeutliche Resultate; in allen Fällen waren Ameisensäure, Kohlensäure und Ammoniak nachweisbar. Der Oxydationsversuch mit Salpetersäure führte zur Auffindung des

5. **Nitroglyoxalins**; Derivate desselben und Reduktionsversuche.

B. Spaltung der quaternären Glyoxaliniumbasen mit Kali.

Es wurde geprüft das Verhalten von

1. **Methylglyoxalinmethyljodid**;
2. **Methylglyoxalinäthyljodid**;
3. **Methylglyoxalinpropylchlorid**;
4. **Methylglyoxalinamylchlorid.**

In allen Fällen wurden als Spaltungsprodukte primäres Methylamin und Ameisensäure nachgewiesen.

C. Verhalten von alkylirten Glyoxalinen gegen Monochloressigäther.

Es entstehen betaïnartige Additionsprodukte, welche beim Versuche, sie mit Alkalien zu spalten in ihre Komponenten zerfallen. Es wurden charakterisirt das Chloressigätheradditionsprodukt von

1. **Methylglyoxalin**;
2. **Amylglyoxalin.**

A. Neue Reaktionen und Derivate des Glyoxalins.

Das zu den nachfolgend beschriebenen Versuchen erforderliche Glyoxalin wurde, mit einigen Abänderungen, nach der von Wyss[1]) angegebenen Methode dargestellt. Zu dem nach Ljubavins[2]) Angabe durch Oxydation von Rohaldehyd (50%) mit Salpetersäure gewonnenen Rohglyoxal wurde unter Zugabe einer mässigen Anzahl nussgrosser Stücke Eis konzentrirtes wässeriges Ammoniak im Ueberschuss langsam zugegossen. Bei vorsichtigem Arbeiten wird auf diese Weise die Menge des als Nebenprodukt auftretenden Glycosins sehr herabgemindert und die Ausbeute an Glyoxalin erhöht. Die Abkühlung darf jedoch nicht so weit getrieben werden, dass bei Zugabe des Ammoniaks nicht ein schwaches Aufbrausen stattfindet; in diesem Falle erhält man kein Glyoxalin.

Im Uebrigen wurde nach dem Verfahren von Wyss gearbeitet. Das gewonnene Rohglyoxalin wurde durch Destillation im Vakuum gereinigt. Glyoxalin siedet bei 137—138° (korr.), unter 14 mm Barometerstand bei einer Badtemperatur von 150—155°.

Die so gereinigte Base stellt eine blendend weisse, harte, federförmig kristallinische Masse dar, die fast geruchlos ist und selbst an stark feuchter Luft nicht zerfliesst.

Die Ausbeute an reinem Glyoxalin wurde in der angegebenen Weise auf nahezu 5% vom Gewichte des angewandten Rohaldehyds gebracht.

---

1) Berichte X, 1365.
2) Berichte XIV, 2685.

Ia. Glyoxalin und Benzoylchlorid; Dibenzoylglyoxalin.

Schon im Jahre 1877 versuchte Wyss[1]) durch Einwirkung von Säurechloriden auf Glyoxalin Derivate dieser Base darzustellen, um Aufschluss darüber zu erhalten, ob eine primäre, sekundäre oder tertiäre Base vorliege; er dachte dabei an die von Hofmann durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Mono- und Dimethylanilin bewerkstelligte Trennung dieser beiden Körper. Die Versuche von Wyss blieben jedoch erfolglos. Weder beim blossen Erwärmen des Glyoxalins mit einem Säurechlorid im offenen Gefässe, noch bei erhöhter Temperatur und unter Druck wollte es gelingen, eine Vereinigung der beiden Körper zu erzielen.

In ebenso einfacher, wie eleganter Weise gelingt es jedoch, ein höchst charakteristisches Derivat des Glyoxalins mittelst Benzoylchlorid darzustellen, wenn man in folgender Weise[2]) verfährt: Man löst Glyoxalin in wenig Wasser und setzt überschüssige Alkalilauge zu: alsdann fügt man unter kräftigem Durchschütteln allmählich Benzoylchlorid hinzu. Nach kurzer Zeit scheidet sich in reichlicher Menge ein flockiger Niederschlag aus der Flüssigkeit ab, und die Reaktion ist beendet, wenn keine Vermehrung des Niederschlages mehr wahrzunehmen ist. Man verdünnt alsdann stark mit Wasser, wäscht mehrmals durch Dekantiren aus und bringt das Produkt zuletzt auf ein Saugfilter, um durch anhaltendes Nachwaschen mit Wasser die letzten Spuren des Alkalis zu entfernen. Nach dem Abpressen auf Thon stellt der Körper ein weisses, kristallinisches Pulver dar, welches in Alkohol, Aether und Essigäther leicht löslich, in Benzol fast unlöslich, in Wasser und Alkalien ganz unlöslich ist. Am besten wird die Benzoylverbindung aus warmem Essigäther umkrystallisirt, aus welchem sie, beim langsamen

1) Berichte X, 1365.

2) Vergl. E. Baumann, Berichte XIX, 3221; XXI, 2744.

Verdunsten dieses Lösungsmittels, in kleinen sechsseitigen, diamantglänzenden Täfelchen krystallisirt. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 197—198°. Die Analysen des Körpers zeigen, dass bei seiner Bildung zwei Moleküle des Säurechlorids mit einem Molekül Glyoxalin in Reaktion getreten sind. Es ergaben sich folgende Zahlen.

1. 0,1786 gr Subst. gaben 0,4868 gr CO_2 = 0,132763 gr C und 0,0724 gr H_2O = 0,0080444 gr H.
2. 0,1774 gr Subst. gaben 0,4804 gr CO_2 = 0,131018 gr C und 0,0930 gr H_2O = 0,010333 gr H.
3. 0,3086 gr Subst. gaben 29,5 cbcm N bei 12° und 731 mm Barom. = 0,0336654 gr N.
4. 0,2519 gr Subst. gaben 23,95 cbcm N bei 9,2° und 740 mm Barom. = 0,0280406 gr N.

Berechnet

	für $C_3H_2N_2(C_6H_5CO)_2$	für $C_3H_3N_2 . COC_6H_5$
C	= 73,91 %	69,76 %
H	= 4,34 %	4,65 %
N	= 11,06 %	16,27 %

Gefunden

I	II	III	IV
74,33	73,85	—	—
4,50	5,82	—	—
—	—	10,91	11,13 %

Die Bildung der Benzoylverbindung kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

$$C_3H_4N_2 + 2\,C_6H_5COCl + 2\,KOH = C_3H_2N_2(COC_6H_5)_2 + 2\,KCl + 2\,H_2O.$$

Das Ergebniss der Analysen, dass eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_3H_2N_2(COC_6H_5)_2$ vorliegt, wurde durch folgenden Versuch bestätigt:

2 gr reines trockenes Glyoxalin wurden in der oben

angegebenen Weise in die Benzoylverbindung übergeführt und die getrocknete Verbindung gewogen.

Theoretische Ausbeute muss betragen:

Für $C_3H_3N_2 . COC_6H_5$ . . . . . 5,06 gr

„ $C_3H_2N_2 (COC_6H_5)_2$ . . . . 8,11 gr

Gefundene Ausbeute . . . . . . 8,00 gr

Dadurch ist, mit Rücksicht auf die Analysen, sowohl die angenommene Zusammensetzung, als auch die quantitative Bildung der Dibenzoylverbindung erwiesen. Die quantitative Bildung des Körpers ermöglicht es, selbst sehr geringe Mengen Glyoxalin nachzuweisen, wie es sich in den folgenden Versuchen noch zeigt.

Beim Erhitzen des Dibenzoylglyoxalins mit konzentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr werden die C_6H_5CO-Reste in Form von Benzoesäure abgespalten, während der übrige Teil des Moleküls verkohlt und verharzt.

1b. Paramethylglyoxalin und Benzoylchlorid.

Beim Versuche zur Darstellung einer Benzoylverbindung des Paramethylglyoxalins, wurde genau so verfahren, wie bei der Gewinnung des Dibenzoylglyoxalins.

5 gr Paramethylglyoxalin wurden in Natronlauge gelöst und mit Benzoylchlorid kräftig durchgeschüttelt. Bald schieden sich ölige Tropfen in der Flüssigkeit ab, die sich nach und nach zu einer harzigen Masse zusammenballten. Durch Filtration war diese nicht von der Flüssigkeit zu trennen, da die Filter völlig verschmiert wurden. Deshalb wurde der Körper durch oftmaliges Dekantiren mit Wasser, in welchem er völlig unlöslich ist, von anhaftendem Alkali möglichst befreit und über Schwefelsäure getrocknet. Nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator war die Verbindung noch nicht krystallinisch geworden, und es wurde nun versucht, sie durch Lösungsmittel zu reinigen. Aus der Lösung des Körpers, in Alkohol, Aether und Essigäther hinterbleibt beim Ab-

dunsten dieser Mittel immer nur eine harzige Masse, die nur oberflächlich Ansätze zur Krystallbildung zeigt. Beim Versuche den Körper aus Benzol umzukrystallisiren löste sich das Harz völlig auf und es hinterblieb ein weisses krystallinisches Pulver, jedoch nur in sehr geringer Menge. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und Essigäther zeigte die diamantglänzende in sechsseitigen Täfelchen krystallisirende Verbindung den Schmelzpunkt 197—198°. Diese Eigenschaft sowie die grosse Aehnlichkeit mit dem Dibenzoylglyoxalin legten den Verdacht nahe, es möchte die vorliegende Verbindung mit dem letztgenannten Körper identisch sein.

Durch die Analyse erwies sich die Richtigkeit dieser Vermutung, wenn auch das angewandte, nur in sehr geringer Menge gewonnene Material sich noch nicht im Zustande völliger Reinheit befand.

1) 0,2080 gr Subst. gaben 19,3 cbcm N, bei 16° und 747 mm Barom. = 0,02211008 gr N.

2) 0,1173 gr Subst. gaben 11,2 cbcm N, bei 22° und 751 mm Barom. = 0,01253392 gr N.

Berechnet:	Gefunden:	
Für $C_3H_2N_2(COC_6H_5)_2$	I	II
N = 11,06 %	10,63 %	10,68 %.

Die zur Bereitung des erwarteten Benzoylparamethylglyoxalins benutzte Base muss demnach in geringer Menge Glyoxalin enthalten haben, welches wohl bei der Darstellung der Parabase aus Methylglyoxalin aus dem letzteren in geringer Menge regenerirt worden ist, und sich nur schwierig durch Krystallisation oder Destillation vom Paramethylglyoxalin trennen lässt, da das Glyoxalin in kleinen Mengen selbst mit Wasserdampf flüchtig ist. Aus dem oben angeführten Versuche ergibt sich besonders deutlich, wie sehr charakteristisch gerade die Dibenzoylverbindung für das Glyoxalin ist und selbst zur Nachweisung von sehr kleinen Mengen der Base benutzt werden kann.

Der in Benzol gelöste Teil der erhaltenen harzigen Produkte hinterblieb beim Verdunsten des Benzols wieder in der ursprünglichen Form. Nach mehrmonatlichem Stehen unter dem Exsiccator zeigte sich oberflächliche Neigung zur Kristallbildung. Das scheinbar kristallinische Produkt ging jedoch sofort bei Berührung mit einem festen Körper oder irgend einem Lösungsmittel wieder in die ölige Form über.

2a. Glyoxalin und Diazobenzolchlorid; Diazobenzolglyoxalid.

In seiner im Jahre 1886 erschienenen Abhandlung »über das Verhalten einiger Diazo- und Diazoamidoverbindungen« macht Wallach[1]) auf die Fähigkeit des Glyoxalins, sich mit Diazoverbindungen leicht zu paaren, aufmerksam und hebt hervor, dass man die durch Paarung von Aminen mit Diazoverbindungen erhaltenen Diazoamidoverbindungen nicht nur zur Trennung tertiärer Basen von primären und sekundären Aminen benutzen kann, sondern auch die letzteren durch Ueberführung in solche Combinationen wird charakterisiren können.

Durch die angedeutete Reaktion ist die Möglichkeit geboten, einen neuen Beweis dafür zu erbringen, dass das Glyoxalin keine tertiäre Base sein kann. Wie nämlich aus dem folgenden Versuche hervorgeht, vereinigt sich Glyoxalin äusserst leicht und glatt mit Diazobenzolchlorid zu einer sehr wohl charakterisirten Verbindung.

7 gr Anilin wurden mit 12 cbcm Salzsäure (spezf. Gew. 1,185) gemischt und zu der mit Wasser verdünnten sauren Lösung von salzsauerm Anilin unter guter Eiskühlung langsam eine wässerige Lösung von 5,2 gr Natriumnitrit zugegeben. Die so erhaltene Lösung von Diazobenzolchlorid wurde nun in kleinen Portionen zu einer wässerigen Lösung von 10 gr. Glyoxalin gegeben, welche

1) Annalen 235, 233.

durch hineingelegte Eisstücke vor Erwärmung geschützt war. Durch die ersten Tropfen der Diazobenzolchloridlösung färbt sich die ganze Flüssigkeit blutrot und nach wenigen Augenblicken fällt in reicher Menge ein dunkelroter, flockiger Niederschlag, welcher abfiltrirt und auf Thon getrocknet wurde. Das Filtrat ist noch tiefrot gefärbt und die in Lösung gebliebenen Anteile der neuen Verbindung können durch Aussalzen mit Kochsalz in der Form des direkt gefallenen Niederschlages gewonnen werden. Die Ausbeute ist quantitativ.

Der Körper ist in Wasser nicht ganz unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, ebenso in Chloroform; wenig in Benzol, fast unlöslich in Petroläther. Aus Alkohol kristallisirt die Diazoamidoverbindung in schönen tiefrot gefärbten Nadeln. Es ist zweckmässig, der alkoholischen Lösung zur Beschleunigung der Kristallisation einige Tropfen Wasser bis zur beginnenden Trübung zuzusetzen, da die Verbindung in alkoholischer, ebenso in ätherischer Lösung beim Stehen an der Luft Neigung zur Verharzung zeigt. Aus Chloroform kristallisirt der Körper in äusserst feinen, verfilzten, tief rotgelb gefärbten Nädelchen, vom Schmelzpunkt 177—178°. Vor dem Schmelzen tritt starke Dunkelfärbung ein.

In der aus Chloroform kristallisirten Form wurde die Verbindung analysirt.

1) 0,1182 gr Subst. gaben
0,2722 gr CO_2 = 0,074236 gr C
und 0,0587 gr H_2O = 0,006522 gr H

2) 0,1474 gr Subst. gaben
0,3390 gr CO_2 = 0,09245 gr C
und 0,0666 gr H_2O = 0,00740 gr H

3) 0,2126 gr Subst. gaben 60,2 cbcm N, bei 11°,8 und 723 mm Barom. = 0,0679257 gr N.

4) 0,1141 gr Subst. gaben 33 cbcm N, bei 21° und 754 mm Barom. = 0,0372669 gr N

Berechnet	Gefunden			
für $C_3H_3N.N{-}N{=}N{-}C_6H_5$	I	II	III	IV
C = 62,79 %	62,80	62,72	—	—
H = 4,66 %	5,51	5,02	—	—
N = 32,55 %	—	—	31,95	32,66

Die Bildung des Diazobenzolglyoxalids kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

$$2\,C_3H_3N.NH + C_6H_5.N{=}N{-}Cl = C_3H_4N_2.HCl + C_3H_3N.N{-}N{=}N.C_6H_5$$

Ein Molekül des angewandten Glyoxalins ist also verbraucht worden, um die durch die Wechselwirkung zwischen Glyoxalin und Diazobenzolchlorid auftretende Salzsäure zu binden. Genau so, wie Wallach[1]) für die Darstellung des Benzoldiazopiperidids anführt, kann auch in unserem Falle das zur Bindung der bei der Reaktion frei werdenden Salzsäure erforderliche Glyoxalin, welches dadurch als Nebenprodukt verloren geht, durch Kali ersetzt werden. Die Neigung des Glyoxalins sich mit Diazobenzolchlorid zu verbinden ist nämlich so gross, dass die Umsetzung schon quantitativ vollzogen ist, ehe das Kali auf den Diazokörper verändernd einwirken kann.

Die Vorschrift für die Darstellung der Diazoamidoverbindung ändert sich dadurch einfach in der Weise, dass man die Hälfte des nach der oben angeführten Reaktionsgleichung erforderlichen Glyoxalins durch Kali ersetzt.

Zur näheren Charakterisirung des Diazobenzolglyoxalids wurde noch besonders sein Verhalten gegen Säuren geprüft. Es zeigt .in dieser Richtung völlige Analogie mit dem von Wallach[2]) beschriebenen Verhalten anderer Diazoamidoverbindungen gegen Säuren. In konzentrirter Salzsäure ist das Diazobenzolglyoxalid mit tief roter Farbe leicht löslich und diese Lösung zeigt in der Kälte keine

1) Annalen 235, 242. 2) l. c.

Veränderung. Beim Erwärmen beginnt jedoch bald eine lebhafte Stickstoffentwickelung, während sich die Flüssigkeit trübt. Hat man so einige Zeit das zuletzt bis zu lebhaftem Sieden gesteigerte Erhitzen der Lösung am aufsteigenden Kühler fortgesetzt und destillirt dann mit Wasserdampf, so geht das die auftretende Trübung verursachende Chlorbenzol ins Destillat, während gleichzeitig der Geruch nach Phenol auftritt. Im Destillationsrückstande lässt sich regenerirtes Glyoxalin leicht durch die so charakteristische Dibenzoylverbindung der Base nachweisen. Uebersättigt man nämlich einen Teil der sauern Flüssigkeit mit Alkali, und schüttelt mit wenig Benzoylchlorid durch, so entsteht sofort die flockige Fällung des Dibenzoylglyoxalins. Abfiltrirt und getrocknet zeigte es jedoch harzige Beschaffenheit und eignete sich deshalb nicht zur Reindarstellung.

Der beim Erhitzen des Diazobenzolglyoxalids mit Salzsäure der Hauptsache nach stattfindende Reaktionsverlauf kann durch die Gleichung verbildlicht werden:

$$C_3H_3N.N—N=N.C_6H_5 + 2\,HCl = N_2 + C_3H_4N_2.HCl + C_6H_5Cl.$$

Die kalt bereitete salzsaure Lösung des Diazobenzolglyoxalids verhält sich, wie eine Mischung von Diazobenzolchloridlösung mit einer Lösung von Glyoxalinchlorhydrat. Fällt man nämlich eine solche Lösung nach vorherigem Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure mit einer konzentrirten Lösung von Platinchlorid, so entsteht sofort ein tiefgelber Niederschlag von äusserst feinen Kristallnädelchen, die in Wasser, Alkohol und Aether so gut wie unlöslich sind, im Unterschiede von dem gleichzeitig entstehenden leicht löslichen Glyoxalinplatindoppelsalze. Auf der Spatelspitze erhitzt, verpufft das gefällte Platinsalz und gibt sich durch seine sonstigen Eigenschaften als Diazobenzolplatinchlorid zu erkennen.

Dass in der wässerigen salzsauren Lösung die Diazoamidverbindung jedoch nicht in ihre Componenten ge-

spalten ist, geht daraus hervor, dass in salzsaurer Lösung die tiefrote Farbe der Verbindung ungeschwächt erhalten bleibt. Eine Spaltung in die Bestandteile kann jedoch durch Salzsäure sehr einfach bewerkstelligt werden, wenn man in eine Auflösung von Diazobenzolglyoxalid in trockenem Chloroform trockene Salzsäure einleitet. Durch die ersten Blasen des Chlorwasserstoffs wird eine starke weisse Trübung hervorgerufen, und die Farbe der Lösung beginnt zu verblassen. Giesst man nun die Flüssigkeit vorsichtig ab, so findet man die Gefässwand dicht besetzt mit einer reichlichen, feinen farblosen Kristallisation, die sich unter der Lupe als aus zahlreichen strahlig angeordneten Nadelbüscheln bestehend erweist. Diese Kristalle bestehen aus einem Gemenge von Diazobenzolchlorid und salzsaurem Glyoxalin. Uebergiesst man das Gemenge der beiden Körper mit Alkalilauge, so wird die Diazoamidoverbindung wiedergebildet.

Auch in seinem Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure zeigt die Verbindung grosse Aehnlichkeit mit den übrigen, entsprechend konstituirten Verbindungen. Beim Erwärmen einer Lösung derselben in verdünnter Schwefelsäure entweicht Stickstoff und beim Destilliren mit Wasserdampf geht vornehmlich Phenol in die Vorlage, welches durch den Geruch erkannt und mit Bromwasser durch eine starke Fällung von Tribromphenol nachgewiesen wurde.

Ein Versuch die Diazoamidoverbindung zu bromiren blieb erfolglos.

2b. Paramethylglyoxalin [1]) und Diazobenzolchlorid; Diazobenzolparamethylglyoxalid.

Paramethylglyoxalin verhält sich dem Diazobenzolchlorid gegenüber genau so, wie das Glyoxalin.

---

1) Anm. Das zu dem nachfolgend beschriebenen Versuche, wie auch das zu dem schon angeführten Benzoylirungsversuche

5 gr. Paramethylglyoxalin wurden mit einer nach der bei der Darstellung des Diazobenzolglyoxalids angegebenen Weise diazotirten Lösung von salzsaurem Anilin, unter Zusatz von 1 Molekül Kali unter guter Abkühlung und starkem Umrühren gemischt. Die sofort in dunkelroten Flocken ausfallende Verbindung ist bei der Fällung von dem Diazobenzolglyoxalid äusserlich nicht zu unterscheiden. Die nach der Filtration in der Flüssigkeit gelöst bleibenden Anteile der neuen Verbindung wurden durch Aussalzen mit Kochsalz gewonnen. Nachdem der Körper getrocknet war, zeigte es sich jedoch, dass er eine sehr starke Neigung zur Verharzung zeigt, welche sich bei den Versuchen, ihn in Form von Kristallen zu erhalten, besonders unangenehm geltend machte. Aus allen Lösungsmitteln wurde er beim Abdunsten derselben immer nur in Form eines zähen Syrups erhalten. Ein Versuch, das in Benzol gelöste Präparat mit Petroläther, in welchem es nur sehr wenig löslich ist, zu fällen, hatte keinen Erfolg. Die getrocknete Verbindung ist bei längerem Liegen, selbst im geschlossenen Gefässe, selbstzersetzlich, und es war daher nicht möglich, sie in einem für die Analyse brauchbaren Zustande zu erhalten.

Die sämmtlichen Reaktionen des Körpers zeigen jedoch, dass demselben eine dem Diazobenzolglyoxalid entsprechende Constitution zukommen muss.

Die salzsaure Lösung verhält sich wie ein Gemisch von Diazobenzolchloridlösung mit einer Lösung von salzsaurem Paramethylglyoxalin. Auf Zusatz von Platinchlorid fällt sofort ein gelber kristallinischer Niederschlag, der jedoch durch harzige Beimengungen stark verunreinigt ist.

Die salzsaure Lösung des Diazobenzolglyoxalids trübt sich beim Kochen unter lebhafter Entwickelung von Stick-

erforderliche Paramethylglyoxalin wurde nach der von Wallach angegebenen Methode (Berichte XVI, 541 f.) dargestellt. Die reine Base schmilzt glatt bei 136 – 137°.

stoff. Beim Destilliren des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf gehen Chlorbenzol und wenig Phenol in die Vorlage.

Beim Erhitzen der Diazoamidoverbindung mit verdünnter Schwefelsäure entsteht, unter Entweichen von Stickstoff der Hauptmenge nach Phenol, welches beim Destilliren mit Wasserdampf in der Vorlage mit Bromwasser durch reichlich abgeschiedenes Tribromphenol nachgewiesen werden konnte. Der Destillationsrückstand enthält regenerirtes Paramethylglyoxalin.

Aus diesen Ergebnissen geht die vollkommene Aehnlichkeit des Diazobenzolparamethylglyoxalids mit dem Diazobenzolglyoxalids hervor und es kann keinem Zweifel unterliegen, dass diese Aehnlichkeit auch in der Constitution der beiden Verbindungen stattfindet. Die Bildung des Diazobenzolparamethylglyoxalids kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$C_3H_2(CH^3)N.NH + C_6H_5N = N.Cl + KOH$$
$$= C_3H_2(CH_3)N.N-N = N.C_6H_5 + KCl + H_2O.$$

Durch das beschriebene Verhalten des Glyoxalins und Paramethylglyoxalins gegen Diazobenzolchlorid ist ein neuer Beweis für die sekundäre Natur der beiden Basen erbracht.

3. Reduktionsversuche.

Früher schon mehrfach, besonders von Wyss [1]) angestellte Versuche, durch reducirende Mittel aus dem Glyoxalin Additions- resp. Spaltungsprodukte zu erhalten, wurden in abgeänderter Weise wiederholt, jedoch, wie jene früheren, ohne den gewünschten Erfolg.

Fügt man zu einer Auflösung von Glyoxalin in Amylalkohol, dem man etwas Aethylalkohol zugesetzt hat, in

1) Berichte X, 1365.

kleinen Anteilen allmählich überschüssiges Natrium, so entweicht zwar in geringer Menge eine flüchtige Base; aus dem Reaktionsprodukte, welches keine mit Wasserdampf flüchtigen Bestandteile enthält, lässt sich jedoch nach dem Ansäuren mit Salzsäuren und Eindampfen zur Trockne nur Glyoxalinchlorhydrat mit absolutem Alkohol ausziehen.

Ferner wurde versucht, mit Zinn und Salzsäure das Glyoxalin zu reduciren. Aus dem Reaktionsprodukte liess sich jedoch nur unveränderte Base isoliren.

Waren die Reduktionsversuche gänzlich resultatlos, so gaben die

4. Oxydationsversuche

nur undeutliche Resultate. Es lassen sich keine charakteristischen Produkte erhalten, welche nicht auf eine gänzliche Zerstörung des Glyoxalinkernes schliessen lassen. Als Endprodukte der Oxydation ergaben sich immer Ameisensäure, Kohlensäure und Ammoniak.

Die Ergebnisse der Oxydation mit Kaliumpermanganat sind schon von Wyss mitgeteilt worden; jedoch hat dieser Forscher das Auftreten von Ammoniak nicht erwähnt. Im übrigen wurden die von Wyss [1]) gemachten Angaben bestätigt gefunden. Endprodukte der Oxydation sind ausser Ammoniak Kohlensäure, die teils entweicht, teils neben Ameisensäure im Reaktionsprodukte zurückbleibt.

Tribromglyoxalin [2]) wird von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung nur wenig angegriffen. Es entsteht nur wenig kohlensaures Kali und aus der filtrirten und

---

1) Berichte X, 1365 ff.
2) Wyss, Berichte X, 1370.

angesäuerten Flüssigkeit fällt unverändertes[1]) Tribromid wieder aus.

Auch beim Versuche, das Glyoxalin mit Chromsäure zu oxydiren, wurde keine Einwirkung erzielt, wie dies von Wyss schon früher mitgeteilt wurde. Doch wurde bei dieser Gelegenheit zum ersten Male das Chromat des Glyoxalins dargestellt und charakterisirt. Der Oxydationsversuch war in Eisessiglösung vorgenommen worden. Als nach längerem Erhitzen keine Einwirkung wahrzunehmen war, wurde nach dem Abkühlen die Flüssigkeit mit überschüssigem Aether versetzt. Sofort fiel ein starker Niederschlag von feinen, hellgelben Kristallnädelchen, die nach dem Umkristallisiren aus Wasser in grossen, flachen, tiefroten Nadeln erhalten wurden.

Das Chromat ist bisher noch nicht beschrieben worden. Es zeigt sehr grosse Aehnlichkeit mit dem von Wallach[2]) und Stricker dargestellten Chromat des Oxaläthylins. Wie dieses bläht sich das Glyoxalinchromat beim Erhitzen stark auf und explodirt dann heftig unter Hinterlassung eines graugrünen, schwammförmigen Körpers, der aus Chromoxyd besteht. Wegen der stark explosiven Eigenschaft wurde von der Analyse abgesehen.

Schmilzt man Glyoxalin mit Kalihydrat unter Zusatz von wenig Wasser, so entweicht Ammoniak und im Reaktionsprodukte lässt sich nach dem Ansäuren (wobei CO_2 entweicht) nur Ameisensäure, aber keine Oxalsäure nachweisen.

Aehnlich verhält sich das Tribromglyoxalin gegen

---

1) Anm. Auch bei einer Reihe anderer Versuche zeigte sich das Tribromglyoxalin äusserst widerstandsfähig gegen die stärksten Reagentien. Von Natriumalkoholat wird es selbst bei stundenlangem Kochen kaum angegriffen. Gegen Silberacetat in Eisessiglösung zeigte es sich sogar unter hoher Temperatur und Druck beständig; einmal angegriffen, zerfällt es jedoch vollständig. Gegen Benzoylchlorid verhält es sich indifferent.

2) Berichte XIII, 511; Inaug.-Diss. Bonn, 1880 pag. 32.

schmelzendes Kali. Die Reaktion verläuft äusserst heftig, unter teilweiser Verkohlung. Hat die Ammoniakentwickelung nachgelassen, so fällt beim Ansäuren des Produktes (wobei CO_2 entweicht) noch ein beträchtlicher Teil unverändertes [1]) Tribromid aus.

In die Reihe der Oxydationsversuche gehört ferner noch folgende Beobachtung. Die bei der Darstellung des Tribromglyoxalins erhaltene Mutterlauge, enthält unmittelbar nach der Bildung des Tribromids nur bromwasserstoffsaures Glyoxalin. Lässt man diese Lauge jedoch längere Zeit mit wenig überschüssigem Brom stehen, so wird das Glyoxalin oxydirt. Allmählich entweicht Kohlensäure und beim Versetzen mit Alkali tritt, wie schon Radziszewski [2]) einmal beobachtete, eine starke Ammoniakentwickelung auf. Dampft man die vom Brom noch gelb gefärbte Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne, so hinterbleibt nur reines Bromammonium.

Bei der Oxydation des Glyoxalins mit Brom erhält man also nur Kohlensäure und Ammoniak.

Von verdünnter Salpetersäure wird das Glyoxalin gar nicht angegriffen.

Die bei der Oxydation des Glyoxalins in den Fällen, wo das Oxydationsmittel sich überhaupt wirksam gezeigt hatte, erhaltenen Produkte, Ameisensäure, Kohlensäure und Ammoniak sind nicht geeignet, einen begründeten Rückschluss auf die Constitution des Glyoxalins zu gestatten.

5. Nitroglyoxalin.

Bei Gelegenheit eines Versuches, Glyoxalin mit konzentrirter Salpetersäure zu oxydiren, machte ich die Beobachtung, dass der nach dem Eintrocknen der salpetersauren Lösung erhaltene Salzrückstand, der hauptsächlich

1) vgl. pag. 30 Anm. 1.
2) Berichte XVI, 747.

aus Glyoxalinnitrat bestand, stark explosive Eigenschaften zeigte, dass ferner beim Uebergiessen dieses Rückstandes mit fixen Alkalien oder Ammoniak eine starke Gelbfärbung eintrat, welche auf Zusatz von Säuren verschwand und mit Alkalien wieder hervorgerufen werden konnte. Diese auffallende Erscheinung legte den Gedanken nahe, dass beim Erhitzen des Glyoxalins mit konzentrirter Salpetersäure, wenn unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen auch nur in geringer Menge, ein Körper mit sauren Eigenschaften entstanden sein möchte, dessen Alkalisalze gelb gefärbt sind. Diese Gelbfärbung und die explosiven Eigenschaften liessen am wahrscheinlichsten einen Nitrokörper vermuten, und ich strebte nun dahin, durch zweckmässige Wahl der Versuchsbedingungen den fraglichen Körper in grösserer Menge zu gewinnen.

Eine Probe Glyoxalin wurde mit konzentrirter Salpetersäure längere Zeit gekocht und dann zur Trockne verdampft. Bei mässigem Erhitzen des Eindampfungsrückstandes, der die oben angeführte Farbenreaktion sehr deutlich zeigte, verpuffte derselbe heftig. Das Reaktionsprodukt bestand jedoch hauptsächlich aus salpetersaurem Glyoxalin.

Ich versuchte nun mit einem Gemisch von konzentrirter Salpetersäure und konzentrirter Schwefelsäure zum Ziele zu gelangen. Eine Probe Glyoxalin wurde mit einem Gemisch aus gleichen Volumteilen der genannten Säuren etwa eine halbe Stunde auf 100^0 erhitzt und darauf eine kleine Probe des Reaktionsgemisches in viel Wasser gegossen. Eine starke Trübung trat ein und nach einiger Zeit setzte sich ein krystallinisches Pulver ab. Die Ausbeute war jedoch nur eine geringe.

Nun wurden 8 gr Glyoxalin mit dem Säuregemisch zuerst über einer kleinen Flamme erhitzt. Unter reichlicher Entwickelung von braunroten Dämpfen ging die Reaktion von statten. Nach halbstündigem Erhitzen und noch zweistündigem Erwärmen im kochendem Wasser-

bade wurde die Masse in viel kaltes Wasser gegossen. Sofort fiel in reichlicher Menge der Nitrokörper aus. Die Abscheidung desselben kann durch starkes Umrühren oder Reiben der Gefässwand mit einem Glasstabe beschleunigt werden. Das Filtrat von dem erhaltenen Nitroglyoxalin (3 gr) und die Waschwässer wurden eingedampft, um im Falle, dass noch nicht alles Glyoxalin verbraucht sei, den Rest noch in Form des Nitrokörpers zu gewinnen.

Da der vorhergehende Versuch gezeigt hatte, dass das Glyoxalin imstande ist, der Einwirkung des starken Säuregemisches sogar bei höherer Temperatur zu widerstehen, so versetzte ich den bis zur Ölkonsistenz eingedampften Rückstand, welcher noch die ganze Schwefelsäure enthielt, mit einer entsprechenden Menge höchst konzentrirter Salpetersäure, und steigerte das anfangs, über freier Flamme bewirkte, gelinde Erwärmen allmählich bis zum Sieden. Nachdem das Kochen einige Zeit unterhalten war und das Auftreten der roten Dämpfe nachgelassen hatte, wurde das Gemisch nach dem Erkalten wieder in Wasser gegossen. Sofort fiel wieder Nitroglyoxalin aus, und die Ausbeute überstieg die erste. Auf diese Weise wurde nach mehrmaliger Wiederholung derselben Operation alles in Form des Nitrokörpers gewinnbare Glyoxalin erhalten. So wurden aus etwa 20 gr Glyoxalin 12 gr Nitroglyoxalin gewonnen.

Das Nitroglyoxalin stellt, frisch gefällt, ein weisses, krystallinisches Pulver dar, welches sich in ammoniakhaltiger Luft jedoch sehr bald oberflächlich gelb färbt. Es ist sehr schwer löslich in warmem Wasser und Alkohol; so gut wie unlöslich in kaltem Wasser. Aus einer heissen alkoholischen Lösung kann das Nitroglyoxalin in geringer Menge in Form kleiner Krystallnädelchen erhalten werden. In Aether und Chloroform ist der Körper unlöslich; wenig löslich in kalten Säuren, leichter in heisser konzentrirter Salzsäure und in Eisessig. Sehr

leicht wird das Nitroglyoxalin von Alkalien aufgenommen, in denen es sich mit starker Gelbfärbung löst; durch Säuren wird es aus dieser Lösung in der ursprünglichen Form wieder gefällt. Aus diesen Reaktionen folgt der deutlich saure Charakter der Verbindung. Von den Löslichkeitsverhältnissen abgesehen, zeigt das nitrirte Glyoxalin eine unverkennbare Aehnlichkeit in seinem Verhalten mit dem Tribromglyoxalin. Ich war daher anfangs geneigt, das Präparat für ein Trinitroglyoxalin anzusprechen. Die Analyse, mit Bleichromat ausgeführt, zeigte jedoch, dass der Körper die Zusammensetzung eines Mononitroglyoxalins besitzt.

1. 0,1077 gr Subst. gaben
   0,1271 gr CO_2 = 0,0346636 gr C
   und 0,0312 gr H_2O = 0,0034666 gr H.

2. 0,1281 gr Subst. gaben
   0,1483 gr CO_2 = 0,040445 gr C
   und 0,0369 gr H_2O = 0,0041 gr H.

3. 0,2875 gr Subst. gaben 93,2 cbcm N, bei 18° und 751 mm Barom. = 0,1063505 gr N.

4. 0,1061 gr Subst. gaben 34,8 cbcm N, bei 17° und 750 mm Barom. = 0,039846 gr N.

Berechnet für $C_3H_3N_2 . NO_2$	Gefunden I	II	III	IV
C = 31,87 %	32,18	31,57	—	—
H = 2,65 %	3,21	3,20	—	—
N = 37,17 %	—	—	36,99	37,55

Bei Ausführung der Elementaranalyse machte ich die Beobachtung, dass das Nitroglyoxalin bei äusserst vorsichtigem Erhitzen bei hoher Temperatur sogar sublimirbar ist. Vor der Verbrennung flog der Körper an der oberen Wölbung des Rohres als glänzender Ueberzug von äusserst feinen Kryställchen an.

Die Bildung des Nitroglyoxalins kann durch die Gleichung veranschaulicht werden:

$$C_3H_4N_2 + NO_2OH = C_3H_3N_2 . NO_2 + H_2O.$$

Nitroglyoxalin reagirt nicht mit salpetriger Säure; demgemäss muss die Nitrogruppe an einem tertiären Kohlenstoffatom stehen.

Nitroglyoxalinsilber.

Dieses Salz erhält man aus einer ammoniakalischen Lösung von Nitroglyoxalin auf Zusatz von Silbernitrat in Form eines weissen, krystallinischen Pulvers. In Wasser ist es sehr schwer löslich; in Alkohol so gut wie unlöslich. Aus verdünnter Salpetersäure kann es in kleinen Nädelchen erhalten werden. Aus dieser Lösung wird es durch Alkohol vollständig gefällt. In Ammoniak ist das Silbersalz leicht löslich und wird durch Säuren wieder ausgefällt. In trockenem Zustande ist es sehr lichtbeständig, feucht schwärzt es sich jedoch in ganz kurzer Zeit. —

Es wurde versucht das Silber in dieser Verbindung durch Methyl zu ersetzen. Bei der grossen Schwerlöslichkeit des Salzes ist dies jedoch sehr schwierig.

Festes Silbersalz wurde andauernd am Rückflusskühler mit überschüssigem Jodmethyl gekocht. Allmählich färbte sich das Silbersalz gelb und es befand sich nach achtstündigem Kochen etwas Jodsilber im Kölbchen. In dem Jodmethyl war in kleiner Menge ein in diesem Mittel, sowie in Alkohol und Aether lösliches, kristallinisches Produkt vorhanden. Beim Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ganz wenig eines in glänzenden Blättchen kristallisirenden Körpers, dessen Schmelzpunkt nach dem Trocknen bei 130—131° lag. Zur Analyse war das gewonnene Material nicht ausreichend.

Versuche das Nitroglyoxalin zur entsprechenden Amidbase zu reduciren.

a) Reduktionsversuch mit Schwefelwasserstoff.

Nitroglyoxalin wurde in konzentrirtem alkoholischem

Ammoniak gelöst und in diese Lösung längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Aus der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit fiel jedoch auf Zusatz von Säuren unverändertes Nitroglyoxalin aus.

b) Reduktionsversuch mit Zinn und Salzsäure.

Während durch Schwefelwasserstoff das Nitroglyoxalin gar nicht angegriffen wird, reducirt metallisches Zinn in salzsaurer Lösung vollständig unter Zerfall des Moleküls.

2 gr Nitroglyoxalin wurden in konzentrirter Salzsäure gelöst und 2,5 gr metallisches Zinn hinzugefügt. Unter starker Erhitzung vollzieht sich die äusserst heftige Reaktion, und es ist erforderlich, gut abzukühlen, um ein Herausschleudern der Flüssigkeit aus dem Gefässe zu verhüten. Die Masse färbt sich tief gelb bis braun und diese Färbung verschwindet allmählich wieder. Nach vollendeter Reaktion scheidet sich beim Abkühlen ein schwerlösliches Produkt in diamantglänzenden Kriställchen aus, welche durch die nähere Untersuchung als ein Doppelsalz von Zinnchlorür und Salmiak erkannt wurden.

Unter dem Einflusse des energischen Reduktionsmittels war also Ammoniak abgespalten worden, das Molekül des Nitroglyoxalins also zerfallen.

Die durch Eindampfen von überschüssiger Salzsäure und durch Schwefelwasserstoff von Zinn befreite, rückständige Flüssigkeit hinterliess nach dem Eintrocknen nur Salmiak. Der Eindampfungsrückstand wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen; es ging nur sehr wenig in Lösung. Auf Zusatz einer konzentrirten Lösung von Platinchlorid fiel in geringer Menge ein gelber, kristallinischer Niederschlag, der zur Reindarstellung nicht ausreichte. Es wurde deshalb mit der ganzen Menge des erhaltenen Rohsalzes eine Platinbestimmung ausgeführt.

0,0814 gr Subst. gaben 0,0357 gr Pt.

Berechnet für	Gefunden
$(NH_3 . HCl)_2 PtCl_4$	
Pt = 44,17 %	43,85 %

An basischen Reduktionsprodukten liegt somit nur Ammoniak vor.

Der Reduktionsversuch mit Zinn und Salzsäure zeigt in auffallender Weise, dass das sonst so ausserordentlich beständige Molekül des Glyoxalins durch den Eintritt der Nitrogruppe sehr unbeständig geworden ist.

Eine in überraschender Uebereinstimmung mit der angeführten Beobachtung sich befindende Thatsache ist das von Wohl und Marckwald [1]) studirte Verhalten des von ihnen dargestellten und sogenannten ν-Phenyl und ν-Methylmononitroimidazolyl-μ-Methylsulfids gegen reducirende Agentien. Auch diese Körper zerfallen bei der Reduktion gänzlich. Die von den beiden genannten Chemikern durch Nachweis der Identität ihres ν-Methylimidazols mit dem von Wallach [2]) dargestellten Oxalmethylin= Methylglyoxalin gefundene Thatsche, dass die von ihnen durch Condensation von Amidoacetal mit Senfölen erhaltenen Imidazolderivate auch als Derivate des Glyoxalins aufgefasst werden können, erhält durch das völlig übereinstimmende Verhalten des Nitroglyoxalins und des ν-Methylmononitroimidazolyl-μ-Methylsulfids gegen reducirende Agentien eine ganz wesentliche Stütze.

Methylglyoxalin und konzentrirte Salpeter-Schwefelsäure.

Ein der Darstellungsweise des Nitroglyoxalins ganz entsprechend angeordneter Versuch wurde mit Methylglyoxalin angestellt. Einige Gramm der Base wurden mit einem Gemisch von gleichen Volumteilen konzentrirter Salpetersäure und konzentrirter Schwefelsäure eine Zeit

1) Berichte XXII, 568, 1353.

2) Ann. 214, 307, Ber. XV, 646.

lang erwärmt und zuletzt bis zum Sieden erhitzt. Der Versuch wurde mehrfach unterbrochen und eine Probe des Gemisches in Wasser gegossen; es fiel jedoch nichts aus. Nach Beendigung der Operation wurde eine Probe der Flüssigkeit mit Natron alkalisch gemacht, wobei der Geruch des Methylamins auftrat. Von vorneherein war auch die Abspaltung von Methylamin am wahrscheinlichsten, nach dem Verhalten der Oxalinbasen gegen Säuren zu schliessen, über welches in der Literatur nur dürftig verstreute Notizen [1]) sich vorfinden.

Die ganze Reaktionsflüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, vorsichtig mit Natron übersättigt und am aufsteigenden Kühler gekocht. Die entweichenden basischen Gase wurden in vorgelegte Salzsäure geleitet und die das salzsaure Salz der flüchtigen Base enthaltende Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Der Rückstand war in absolutem Alkohol fast vollständig löslich. Auf Zusatz von Platinchlorid fiel aus der alkoholischen Lösung ein gelbes Platinsalz aus, welches aus alkoholischer Salzsäure umkristallisirt wurde und in glänzenden gelben Blättchen ausfiel. Die Analyse zeigte, dass nur Methylaminplatinsalz vorlag.

0,1604 gr Subst. gaben 0,0669 gr Pt.

Berechnet für $[NH_2CH_3 . HCl]_2 PtCl_4$	Gefunden
Pt = 41,59 %	41,70 %

B. Verhalten der quaternären Glyoxaliniumbasen gegen konzentrirte Alkalien.

Die wichtigste der wenigen, in der Literatur erwähnten [2]), hierhin gehörenden Beobachtungen, machte

1) Wallach, Annalen 214, 292 und 306.

2) Wallach, Ann. 184, 46; 214, 304; Berichte XVI, 547; ferner Stricker, Inaug.-Diss. Bonn 1880, pag. 17.

Wallach[1]), als er das durch Einwirkung eines Moleküls Jodmethyl auf die äquivalente Menge Aethylglyoxalin erhältliche, gut charakterisirte Additionsprodukt mit Kali kochte, in der Hoffnung, aus der Verbindung durch Abspaltung der Elemente der Jodwasserstoffsäure ein im C_3H_3N-Kerne methylirtes Aethylglyoxalin zu erhalten, um die Beziehungen der erwarteten neuen Base zum bekannten Oxaläthylin zu studiren. Der Versuch ergab jedoch nicht das gewünschte Resultat. Von einer mit Aethylglyoxalin homologen Base wurde keine Spur erhalten, sondern in das Destillat gingen grössere Mengen von primärem Amin, welches durch Schütteln mit Oxaläther in das entsprechende substituirte Oxamid übergeführt und dadurch als primäres Aethylamin identifizirt wurde.

Dieses merkwürdige Resultat, welches jedoch nicht weiter verfolgt wurde, da auf einem anderen, bequemeren Wege[2]) jene gewünschten Aufschlüsse völlig klar erhalten wurden, erwies deutlich, dass beim Kochen mit Kali das Additionsprodukt eine tiefgehende Zersetzung erlitten hatte, und die Hoffnung durfte wohl berechtigt erscheinen, auf dem angedeuteten Wege aus den quaternären Glyoxaliniumbasen charakteristische Spaltungsprodukte zu erhalten, welche einen Rückschluss auf die Atomverkettung im Glyoxalinmolekül gestatten könnten.

Die in dieser Absicht unternommenen Versuche haben freilich bisher noch nicht den gewünschten Abschluss gefunden, da es noch nicht gelungen ist, alle Spaltungsprodukte zu charakterisiren. Doch ist folgendes merkwürdige und wichtige Resultat aus den nachfolgend beschriebenen Versuchen hervorgegangen:

Aus den Glyoxalinderivaten von der allgemeinen Formel:

---

1) Berichte XVI, 535.
2) Berichte XVI, 536 ff.

$$[C_3H_2(C_nH_{2n+1})N . NR] . R'Cl$$

in welcher R und R′ gleiche oder verschiedene Alkylradikale bedeuten, wird beim Kochen mit wässeriger Kalilauge stets primäres Amin von der Zusammensetzung NH_2R abgespalten. Die substituirte Imidgruppe wird also in jedem Falle aus dem Glyoxalinkern herausgelöst. Die aus den experimentellen Ergebnissen erlaubten Schlüsse werden weiter unten angeführt werden. Zunächst folgt die Beschreibung der einzelnen Versuche; dieselben wurden alle mit Additionsprodukten des Methylglyoxalins angestellt.

Das zur Darstellung der Halogenalkyladditionsprodukte erforderliche Methylglyoxalin wurde nach der von Wallach[1]) angegebenen Methode, mit einigen Abänderungen, gewonnen.

Glyoxalin in ätherischer Lösung wurde mit 1 Molekül Jodmethyl gemischt. Die unter spontaner Erwärmung beginnende Reaktion wird schliesslich durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Es ist nie zu vermeiden, dass eine grosse Menge des Jodmethyladditionsproduktes vom Methylglyoxalin sich neben dem jodwasserstoffsauren Salze dieser Base bildet. Lässt man nun das Reaktionsprodukt etwa zwölf Stunden stehen, so kristallisirt das Additionsprodukt $[C_3H_3N . NCH_3] CH_3J$ fast quantitativ aus; gleichzeitig scheidet sich $C_3H_3N . NH . HJ$[2]) ab. Die auskristallisirten Produkte lassen sich dann völlig von dem Jodwasserstoffsalze des Methylglyoxalins, welches in öliger Form erhalten wird, durch schnelles Absaugen trennen. Aus dem jodwasserstoffsauren Methylglyoxalin wird dann die Base in der gewöhnlichen Weise gewonnen[3]).

Statt festen Kalis wurde eine sehr konzentrirte Kali-

1) Annalen 214, 319; Berichte XV, 645.
2) Berichte XV, 649, Anm. 1.
3) Annalen 214, 319; Berichte XV, 645.

lauge langsam, in kleinen Portionen unter guter Kühlung mit Eis zugegeben; auf diese Weise schied sich die freie Methylbase schnell in sehr deutlich von der Lauge getrennter Schicht ab, und der sonst stets auftretende Geruch nach Methylamin blieb ganz aus.

Die Entfernung des gebildeten Additionsproduktes ist sehr vortheilhaft, weil bei Anwesenheit desselben die weitere Verarbeitung, namentlich die Destillation des Methylglyoxalins sehr erschwert wird, und mit empfindlichen Verlusten verbunden ist. Das rohe Methylglyoxalin wurde unter vermindertem Drucke destillirt; es siedet constant bei 94—95 ^{0} innerer und 125—130 ^{0} Badtemperatur und 14—15 mm Barometerstand.

In der beschriebenen Weise gelang es die Ausbeute etwas zu verbessern. Sie betrug durchschnittlich 25 % der theoretischen.

1. Methylglyoxalinmethyljodid und Kali.

5 gr reines, bei 198 ^{0} konstant siedendes Methylglyoxalin wurden mit 8,7 gr Jodmethyl in ätherischer Lösung gemischt. Unter starker Erwärmung bildet sich das Additionsprodukt $[C_3H_3N . NCH_3]CH_3J$, welches früher von Wallach [1]) näher charakterisirt wurde. Nach einiger Zeit erstarrt der Kolbeninhalt zu einer farblosen grosskristallinischen Masse, welche schnell auf Thontellern abgepresst und unter dem Vakuumexsiccator getrocknet ein schneeweissses Präparat darstellt.

Das erhaltene Additionsprodukt, etwa 13 gr, wurden in einem Kolben mit konzentrirter, überschüssiger Kalilauge gekocht. Der aufsteigende Kühler war mit einem Kugelrohr verbunden, dessen Mündung in die in einem vorgelegten Kölbchen befindliche Salzsäure eintauchte. Nachdem das Kochen begonnen, war eine starke Entwickelung von flüchtigen basischen Produkten an den

1) Annalen 214, 300 ff.

im Kugelrohr auftretenden dichten, weissen Nebeln zu erkennen. Nach etwa zwei Stunden schien die Entbindung der basischen Gase nachzulassen und der Versuch wurde unterbrochen. Der Kolbeninhalt wurde noch kurze Zeit am absteigenden Kühler mit Wasserdampf destillirt; es gingen noch geringe Mengen basischer Produkte in die vorgelegte Salzsäure.

a) Die Destillate.

Die salzsaure Lösung der durch den Kühler entwichenen flüchtigen Base wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Es hinterblieb eine an der Luft zerfliessliche Kristallmasse. Eine kleine Probe, mit NaOH übergossen, liess am deutlich auftretenden Methylamingeruche sofort erkennen, dass das salzsaure Salz dieser Base, wenigstens in vorherrschender Menge vorlag.

In Alkohol war der Eindampfungsrückstand vollkommen löslich. Ein Teil der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes wurde mit Platinchlorid in geringem Ueberschusse versetzt. Sofort fiel ein goldgelbes kristallinisches Platinsalz aus, welches mit Alkohol und Aether sorgfältig ausgewaschen wurde. Waschalkohol und Waschäther wurden getrennt aufgefangen.

Das gefällte Rohsalz gab nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei einer Platinbestimmung folgende Zahlen:

0,2285 gr Subst. gaben 0,0943 gr Pt.

Berechnet	Gefunden
Für $[NH_2CH_3 . HCl]_2 PtCl_4$	
Pt = 41,59 %	41,22 %

Die Analyse zeigt, dass ein schon ziemlich reines Methylaminplatinsalz in dem erhaltenen Rohsalz vorlag.

Aus dem zum Waschen benutzten Alkohol und ebenfalls aus dem Aether fiel noch je eine kleine Menge Platinsalz nach dem Abdunsten der Lösungsmittel aus. Die Platinbestimmungen erwiesen die Identität mit dem analysirten Rohsalz.

1) aus dem Waschalkohol gewonnenes Salz:
0,3510 gr Subst. gaben 0,1445 gr Pt.
2) aus dem Waschäther gewonnenes Salz:
0,0886 gr Subst. gaben 0,0360 gr Pt.

Berechnet	Gefunden	
Für $[NH_2CH_3 . HCl]_2 PtCl_4$	I	II
Pt = 41,59 %	41,17 %	40,63 %.

Es lag also auch hier das Methylaminsalz, wenn auch in geringerer Reinheit vor.

Das Rohsalz wurde aus einem Gemisch von gleichen Volumtheilen Alkohol und konzentrirter Salzsäure umkristallisirt. Es schien sich anfangs nicht alles mit gleicher Leichtigkeit zu lösen; deshalb wurde das zuerst ungelöst bleibende Salz für sich aus alkoholischer Salzsäure umkristallisirt. Aus den beiden Lösungen fiel ein gleichmässig aussehendes Platinsalz aus, in Form glänzender gelber Blättchen, die sich durch die Analyse als identisch erwiesen.

I. Lösung: 0,2211 gr Subst. gaben 0,0916 gr Pt.
II. Lösung: 0,2896 gr Subst. gaben 0,1198 gr Pt.

Berechnet	Gefunden	
Für $[NH_2CH_3 . HCl]_2 PtCl_4$	I	II
Pt = 41,59 %	41,43 %	41,37 %.

Das mit Wasserdampf abdestillirte basische Produkt erwies sich bei der näheren Prüfung ebenfalls als Methylamin.

Damit ist also das bemerkenswerte Resultat gewonnen, dass beim Kochen des Methylglyoxalinmethyljodids mit Kali von flüchtigen Basen nur primäres Methylamin abgespalten wird. Es ist notwendig zu bemerken, dass kein Ammoniak mit auftritt, welches sich bei den Analysen durch zu hohe Platinbestimmungen hätte bemerkbar machen müssen; ausserdem hatte das analysirte Platinsalz ein völlig homogenes Aussehen, während das verschiedene Aeussere des Platinsalmiaks und des Methylamin-

platinsalzes sich durch den blossen Augenschein hätte verraten müssen.

b) Der Destillationsrückstand.

Aus dem nach dem Ansäuren mit Salzsäure durch Tierkohle entfärbten Rückstande der Destillation war durch Aether nichts auszuziehen; ebensowenig aus einem mit Natron wieder alkalisch gemachten Teile der Flüssigkeit. Die salzsaure Lösung wurde zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstande zog Alkohol nur wenig eines zur Untersuchung nicht tauglichen schmierigen Produktes neben grösseren Mengen Jodkalium aus. Es wurde deshalb von einer weiteren Verfolgung der neben Methylamin entstandenen Spaltungsprodukte in diesem Falle abgesehen, in der Hoffnung, aus den durch Addition höherer Halogenalkyle zum Methylglyoxalin entstehenden quaternären Verbindungen fassbare Produkte zu erhalten.

2. Methylglyoxalinäthyljodid und Kali.

Die Verbindung von der Zusammensetzung $[C_3H_3 N.NCH_3].C_2H_5J$ bildet sich aus den Componenten sehr leicht, wenn man gleiche Moleküle derselben, zur Abschwächung der stürmisch verlaufenden Reaktion, in ätherischer Lösung mischt. Der Körper wurde früher von Wallach [1]) dargestellt und beschrieben.

Etwa 8 gr des reinen Additionsproduktes wurden, wie es beim Methylglyoxalinmethyljodid beschrieben wurde, mit Kalilauge am aufsteigenden Kühler gekocht, Der Apparat war auch in diesem Falle so eingerichtet dass entweichende, flüchtige Basen in vorgelegter Salzsäure aufgefangen werden konnten.

Nach mehrstündigem, starkem Sieden wurde der Versuch unterbrochen und der Kolbeninhalt noch eine Zeit lang am absteigenden Kühler mit Wasserdampf destillirt.

1) Berichte XVI, 536.

a) Die Destillate.

Die salzsaure Lösung der durch den Kühler entwichenen basischen Gase wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der zerfliessliche Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen, in welchem er sich vollständig löste. Durch Zusatz von Platinchlorid wurde das Chlorhydrat in das Platinsalz verwandelt, welches sofort in Form eines hellgelben Kristallpulvers ausfiel. Nachdem das gefällte Rohsalz getrocknet war, wurde eine vorläufige Platinbestimmung von demselben ausgeführt.

0,3621 gr Subst. gaben 0,1476 gr Pt.

Berechnet

für $[NH_2 CH_3 . HCl]_2 PtCl_4$; für $[NH_2 C_2 H_5 . HCl]_2 PtCl_4$

Pt = 41,59 % 39,24 %

Gefunden

40,76 %.

Es konnte nach dem Befunde dieser Analyse scheinen, als liege ein Gemenge des Methylamin- und Aethylaminplatinsalzes vor. Nach dem Umkristallisiren des Rohsalzes aus konzentrirter alkoholischer Salzsäure zeigte es sich jedoch, dass das in glänzenden, goldgelben Blättchen erhaltene und vollkommen homogen aussehende Salz reines Methylaminplatinsalz war.

0,2531 gr Subst. gaben 0,1047 gr Pt.

Berechnet	Gefunden
für $[NH_2 CH_3 . HCl]_2 PtCl_4$	
Pt = 41,59 %	41,36 %.

Mit Wasserdampf war aus dem Destillationsrückstande auch nur noch eine sehr geringe Menge Methylamin übergegangen.

b) Der Destillationsrückstand.

Auch diesmal gelang es nicht, aus dem Rückstande ein charakteristisches Produkt zu gewinnen. Weder aus der sauern noch aus der alkalischen Flüssigkeit liess sich mit Aether Chloroform und Ligroin etwas ausschütteln.

Aus dem mit Salzsäure angesäuerten und zur Trockne verdampften Rückstande liess sich wesentlich nur Jodkalium ausziehen. Da sich dieser Körper wegen seiner Löslichkeit in Alkohol bei der Aufarbeitung der Destillationsrückstände als sehr störend erwies, wurde er bei den folgenden Versuchen dadurch vermieden, dass statt der Alkyljodide die Chloride zur Darstellung der Additionsprodukte verwandt wurden. Gleichzeitig wurden die höheren Homologen der Halogenalkyle in die zur ferneren Untersuchung dargestellten quaternären Glyoxalinverbindungen eingeführt.

3. Methylglyoxalinpropylchlorid und Kali.

Vom Methylglyoxalin waren bisher ausser den beiden chon erwähnten keine ferneren quaternären Basen des Glyoxalins abgeleitet worden. Mit steigendem Molekulargewichte nimmt die Fähigkeit der Halogenalkyle, sich zu alkylirten Glyoxalinen zu addiren, ab; die Chloride bilden die Additionsprodukte viel träger, als die Jodide. Während CH_3J mit explosionsartiger Heftigkeit und C_2H_5J noch unter sehr starker Erhitzung sich mit Methylglyoxalin verbinden, addirt sich das Propylchlorid erst bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck zu der genannten Base.

5 gr reines Methylglyoxalin wurden mit 1 Molekül (4,8 gr) Propylchlorid, welches in geringem Ueberschusse zugegeben wurde, im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt. Erst nach dreissigstündigem Einwirken war die Reaktion beendet. Der Röhreninhalt war eine zähe, braunrote Masse, die nicht kristallinisch wurde. In Wasser ist der Körper leicht löslich. Durch Destillation der wässerigen Lösung mit Wasserdampf wurde überschüssiges Propylchlorid entfernt. Alsdann wurde die eingeengte Lösung des neuen Additionsproduktes am aufsteigenden Kühler mit konzentrirter wässeriger Kalilauge gekocht.

Der Apparat hatte dieselbe Einrichtung, wie bei den vorher angeführten Versuchen.

Wie früher entwich wieder ein basisches Gas durch den Kühler, welches in vorgelegter Salzsäure aufgefangen wurde. Nach anderthalbstündigem Kochen wurde die Operation unterbrochen und noch einige Zeit am absteigenden Kühler mit Wasserdampf destillirt. Das in Salzsäure aufgefangene, durch färbende Beimengungen verunreinigte Destillat wurde durch kurzes Aufkochen mit frisch geglühter Tierkohle entfärbt.

a) Die Destillate.

Die erhaltenen beiden Destillate wurden zur Trockne verdampft; sie hinterliessen beide ein gleichartig aussehendes zerfliessliches Salz. Aus beiden wurde das Chlorplatinat dargestellt und analysirt.

Das Rohsalz der durch den Kühler gegangenen Base wurde mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Aus dem Waschalkohol fiel eine geringe Menge eines Chlorplatinates aus, welches folgende Zahlen bei der Analyse lieferte:

0,1336 gr Subst. gaben 0,0545 gr Pt.
berechnet für Methylaminsalz Pt = 41,59 %
gefunden 40,79 %.

Das erhaltene Rohsalz wurde aus konzentrirter alkoholischer Salzsäure umkristallisirt.

1) 0,2008 gr Subst. gaben 0,0827 gr Pt.
2) 0,1647 gr Subst. gaben 0,0681 gr Pt.
3) 0,0818 gr Subst. gaben 0,0342 gr Pt.

Berechnet	Gefunden		
für $[NH_2CH_3 . HCl]_2PtCl_4$	I	II	III
Pt = 41,59 %	41,18	41,34	41,82

Das Chlorplatinat des Propylamins:

$[NH_2C_3H_7 . HCl]_2PtCl_4$ verlangt Pt = 37,1 %.

Es ist also wieder nur reines Methylamin abgespalten worden.

Das aus dem durch Destillation des Reaktionspro-

duktes mit Wasserdampf erhaltenen basischen Körper dargestellte Platinsalz zeigte bei der Analyse, dass auch hier wieder reines Methylaminchlorplatinat vorlag.

0,1340 gr Subst. gaben 0,0554 gr Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	= 41,59 %	41,34 %.

b) Der Destillationsrückstand.

Es wurde diesmal wieder versucht, in derselben Weise, wie bei den vorhergehenden Versuchen zum Ziele zu gelangen, da der störende Einfluss des Jodkaliums diesmal nicht in Betracht kam. Der mit Salzsäure angesäuerte Destillationsrückstand wurde mit Tierkohle entfärbt und eingedampft. Aus dem Rückstande liess sich durch Ausziehen mit Alkohol ein beim Abdunsten des letzteren in Syrupform zurückbleibender Körper gewinnen. Es war möglich, dass in demselben ein weiteres Spaltungsprodukt des Methylglyoxalinpropylchlorids vorlag. Doch legte schon die äussere Aehnlichkeit des gewonnenen Körpers mit der ursprünglichen quaternären Verbindung den Gedanken nahe, dass nur unzersetztes Ausgangsmaterial zurückerhalten war, was auch durch die Analyse des Platinsalzes bestätigt wurde. Das letztere fällt aus alkoholischer Lösung in Form eines tief orangegelben, kristallinischen Pulvers aus; es ist leicht löslich in alkoholischer Salzsäure und Wasser. Aus letzterem kristallisirt es in dachziegelförmig übereinandergelagerten Täfelchen. In dieser Form wurde das Salz nach dem Trocknen über Schwefelsäure analysirt.

1) 0,1770 gr Subst. gaben
0,1648 gr CO_2 = 0,044945 gr C
und 0,0721 gr H_2O = 0,008011 gr H

2) 0,2012 gr Subst. gaben
0,1888 gr CO_2 = 0,051491 gr C
und 0,0804 gr H_2O = 0,008933 gr H

3) 0,2561 gr Subst. gaben 0,0756 gr Pt

4) 0,2492 gr Subst. gaben bei der Stickstoffbestimmung 8,66 % N.

Berechnet für $[C_4H_6N_2 . C_3H_7Cl]_2PtCl_4$		Gefunden I	II	III	IV
C	= 25,45 %	25,39	25,59		
H	= 3,94 %	4,52	4,44	—	—
N	= 8,48 %	—	—	—	8,66
Pt	= 29,86 %	—	—	29,51	—

Es lag also das Chlorplatinat der unzersetzten quaternären Base vor. Durch Darstellung und Analyse dieses Platinsalzes sind gleichzeitig die Eigenschaften und die Zusammensetzung der in Rede stehenden additionellen Verbindung näher charakterisirt.

Das unzersetzte Produkt war in ziemlich reichlicher Ausbeute erhalten worden, ein Beweis dafür, dass die aus den alkylirten Glyoxalinen erhältlichen quaternären Basen sich selbst sehr konzentrirten Alkalien gegenüber sogar bei andauerndem Kochen äusserst beständig zeigen.

Da auf dem bei den bisherigen Versuchen eingeschlagenen Wege ausser Methylamin ein anderes Spaltungsprodukt nicht zu erhalten war, wurde bei der Verarbeitung des Destillationsrückstandes auf andere Weise verfahren und dabei besonders auf etwa gebildete Säuren gefahndet.

Etwa 10 gr des Propylchloridadditionsproduktes wurden wieder mehrere Stunden mit konzentrirter Kalilauge am Rückflusskühler gekocht. Das entweichende Methylamin wurde nicht weiter berücksichtigt. Nach Beendigung des Versuches wurde der Kolbeninhalt auf Oxalsäure geprüft, welche jedoch nicht nachweisbar war.

Dann wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat reagirte stark sauer und zeigte reducirende Eigenschaften. Es wurde mit reinem gepulvertem kohlensauren Kalk im

Ueberschuss versetzt und zur Trockne verdampft. Das zurückbleibende kristallinische Pulver wurde mit Wasser ausgezogen und wieder eingedampft. Der Rückstand war das Kalksalz einer Säure, welche alle Eigenschaften der Ameisensäure zeigte. Mit konz. Schwefelsäure erwärmt, gab die Verbindung reichlich mit glänzend blauer Flamme brennendes Kohlenoxyd aus. Silber- und Quecksilbersalze wurden sofort reduzirt. Eine Kalkbestimmung aus dem erhaltenen Salze bewies ebenfalls, dass Calciumformiat vorlag.

0,1742 gr Subst. gaben 0,0756 gr CaO
= 0,0540 gr Ca

Berechnet für $Ca(COOH)_2$	Gefunden
Ca = 30,77 %	30,99 %.

Versuch einer quantitativen Spaltung des Methylglyoxalinpropylchlorids mittelst Kali.

Um Aufschluss darüber zu erhalten, wie viele Kohlenstoffatome der quaternären Verbindung $C_4H_6N_2 . C_3H_7Cl$ in Form von Ameisensäure als Spaltungsprodukt auftreten, wurde versucht, die eben beschriebene Spaltung des Additionsproduktes quantitativ durchzuführen.

Das aus 5 gr reinem Methylglyoxalin gewonnene, reine Additionsprodukt wurde am aufsteigenden Kühler mit reiner konzentrirter, wässeriger Kalilauge gekocht. Der Apparat war so eingerichtet, dass während der ganzen Dauer des Versuches ein langsamer Luftstrom durch ein in die kochende Flüssigkeit eintauchendes Rohr, welches zur Spitze ausgezogen war, eingesaugt werden konnte. Es wurde hierdurch einerseits ermöglicht, das starke Stossen der Kalilauge beim Kochen zu verhüten, andererseits konnte durch den Luftstrom das abgespaltene Methylamin quantitativ in die vorgelegte Salzsäure befördert werden. Nach neunstündigem Kochen wurde die Operation unterbrochen und während des Abkühlens noch

eine Stunde lang ein langsamer Luftstrom durch den Apparat gesogen, um alles Methylamin in die Vorlage zu bringen.

a) Verarbeitung des Destillationsrückstandes.

Der Kolbeninhalt wurde, nachdem er mit Wasserdampf destillirt worden war, wobei in die vorgelegte Salzsäure noch Spuren von Methylamin gingen, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert (wobei CO_2 entwich), und mit Wasserdampf die gebildete Ameisensäure abdestillirt. Zugleich mit der Ameisensäure geht die aus dem Additionsprodukt stammende Salzsäure und sehr wenig Schwefelsäure mit in das Destillat. Sobald das letztere nicht mehr sauer überging wurde die Destillation unterbrochen.

Die übergegangene Flüssigkeit (etwa $1^1/_2$ L.) wurde nun mit feingepulvertem kohlensaurem Kalk neutralisirt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde zur Entfernung von $CaSO_4$ und $CaCO_3$ mit Wasser ausgewaschen und die wässerige Lösung, welche das Calciumformiat neben Chlorcalcium enthielt, wieder zur Trockne verdampft. Zur Entfernung des Chlorcalciums wurde der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen mit Alkohol und schliesslich mit Aether ausgewaschen und nach dem Trocknen gewogen.

So wurden aus den angewandten 9,786 gr des Additionsproduktes 2,512 gr Calciumformiat oder 1,7776 gr HCOOH erhalten. Wäre nun aber nur ein Kohlenstoffatom als Ameisensäure abgespalten worden, so müssten aus der angewandten Menge des Additionsproduktes 2,8047 gr Ameisensäure gewonnen worden sein. Von dieser erforderten Menge machen die gefundenen 1,7776 gr HCOOH nur 63,38 % aus.

Diese Zahl beweist fürs erste nur, dass die Spaltung noch nicht quantitativ vollzogen war, woraus hervorgeht, dass die quaternären Glyoxalinbasen eine enorme Wider-

standsfähigkeit selbst kochenden, konzentrirten Alkalien gegenüber zeigen.

Die gefundene Zahl kann aber ferner dazu dienen, den thatsächlichen Beweis zu erbringen, dass nur ein Kohlenstoffatom in Form von Ameisensäure abgespalten worden ist, wenn man die Ausbeute an Ameisensäure mit derjenigen an Methylamin vergleicht.

b) Verarbeitung des gewonnenen Methylaminchlorhydrates.

Das bei aufsteigendem Kühler in die Vorlage gegangene und das nachher noch in sehr geringer Menge durch Destillation mit Wasserdampf aus dem Kolbeninhalt gewonnene Methylamin bezw. deren Chlorhydrat wurden vereinigt und zur Trockne gebracht. Der Salzrückstand wurde mit absolutem Alkohol in einem geschlossenen Gefässe längere Zeit stehen gelassen und dann filtrirt; es hatte sich alles gelöst. Das Filtrat wurde auf 140 cbcm aufgefällt und 20 cbcm davon mit überschüssiger Platinchloridlösung auf dem Wasserbade vorsichtig bis fast zur Trockne verdampft. Das erhaltene Methylaminplatinsalz wurde auf ein gewogenes Filter gebracht und nach dem Auswaschen mit wenig Alkohol und Aether getrocknet und gewogen. Es ergaben sich so aus 20 cbcm der Lösung des Methylaminchlorhydrates 1,218 gr Methylaminchlorplatinat, somit aus 140 cbcm 8,526 gr Chlorplatinat, oder aus den angewandten 9,786 gr Additionsprodukt wurden erhalten 1,1152 gr NH_2CH_3.

Wenn man nun aber aus weiter unten, am Schlusse dieses Kapitels zu erörternden Gründen annimmt, dass sicher nur ein Stickstoffatom in Form von primärem Methylamin abgespalten wird, so müssten sich aus 9,786 gr Additionsprodukt 1,8900 gr Methylamin ergeben. Die gefundenen 1,1152 gr machen von der berechneten Menge 59 % aus.

Vergleicht man nun diese Zahl mit der für die er-

haltene Ameisensäure gefundenen, 63,38 %, so ergiebt sich aus der nahen Uebereinstimmung derselben, dass bei dem Versuche einer quantitativen Spaltung trotz neunstündigen Kochens des Additionsproduktes mit Kali nur etwa 60 % der Verbindung gespalten worden sind, und dass auf ein Atom Stickstoff, welches als primäres Methylamin abgespalten wird, nur ein Kohlenstoffatom in Form von Ameisensäure erhalten wird, dass also überhaupt nur ein Kohlenstoffatom als Ameisensäure austritt, wenn nur ein Stickstoffatom als primäres Methylamin abgespalten wird. Dass dies letztere der Fall sein muss, wird sich aus dem weiter unten Mitgeteilten ergeben.

4. Methylglyoxalinamylchlorid und Kali.

Das Additionsprodukt bildet sich noch schwieriger, als das Methylglyoxalinpropylchlorid. Es stellt eine dickflüssige hellrotbraun gefärbte Masse dar, die in Wasser leicht löslich ist.

Beim Kochen des Produktes mit Kali verhält es sich genau so, wie die niederen Homologen. Es spaltet sich primäres Methylamin ab, welches durch das Chlorplatinat erkannt wurde. Die aus alkoholischer Salzsäure umkristallisirte Verbindung gab bei der Analyse folgende Zahlen:

1) 0,1456 gr Subst. gaben 0,0602 gr Pt.
2) 0,1486 gr Subst. gaben 0,0614 gr Pt.

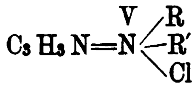
Berechnet	Gefunden	
für $[NH_2CH_3 . HCl]_2PtCl_4$	I	II
Pt = 41,59 %	41,34 %	41,32 %.

Aus dem Destillationsrückstande liess sich auch diesmal nur ein Teil der unzersetzten quaternären Verbindung wiedergewinnen, ein neuer Beweis für die grosse Beständigkeit der in Rede stehenden Körper.

Sucht man sich nun über die erhaltenen Resultate mit Zuhülfenahme der von vielen Chemikern als richtig angenommenen Japp'schen Anhydrobasenformel für das

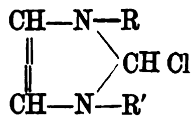
Glyoxalin Rechenschaft zu geben, so stösst man auf grosse Schwierigkeiten.

Zunächst lässt sich aus der Abspaltung von primärem Methylamin schliessen, dass die Anlagerung des Halogenalkyls an das Methylglyoxalin bei der Bildung der Additionsprodukte nur an dem ursprünglich im Glyoxalin tertiär gebundenen Stickstoffatom erfolgt und nicht an dem durch Alkyliren des Glyoxalins in der Imidgruppe nunmehr auch tertiär gewordenen Stickstoffatom. Denn aus Verbindungen vom Typus:



müsste man die Abspaltung von sekundären, im allgemeinen gemischten Aminen erwarten.

Erfolgt nun aber die Anlagerung des Halogenalkyls am anderen Stickstoffatom, so dass die quaternären Verbindungen nach der Jappschen Glyoxalinformel am wahrscheinlichsten folgendermassen konstituirt sein müssten:



so ist nicht einzusehen, warum in diesem, symmetrisch gebauten Molekül das eine Stickstoffatom eine andere Funktion haben sollte, als das andere; warum nicht ein Gemenge von primären Aminen bei der Spaltung mit Kali erhalten wird, während immer, wie die Versuche ergeben haben, nur reines Methylamin austritt.

Aus den beiden Thatsachen, dass die Anlagerung des Halogenalkyls bei der Bildung von Additionsprodukten an dem im Glyoxalin ursprünglich tertiär gebundenen Stickstoffatom erfolgt, dass ferner bei der Spaltung der quaternären Basen mit Kali keine Gemenge von primären Aminen erhalten werden, folgt unmittelbar, dass nur ein Stickstoffatom und zwar das ursprünglich der Imidgruppe

des Glyoxalins angehörende, in Form von primärem Amin abgespalten wird. Dieses Resultat ist bei dem Versuch einer quantitativen Spaltung des Methylglyoxalinpropylchlorids schon benutzt worden, um zu erweisen, dass bei dieser Spaltung nur ein Kohlenstoffatom in Form von Ameisensäure ausgeschieden wird.

Durch die Unmöglichkeit einer befriedigenden Erklärung der angeführten Reaktionen mit Hülfe der Jappschen Amidinformel für das Glyoxalin wird der dieser Auffassung bisher beigemessene Wert wieder in Frage gestellt, zumal, da es noch nicht geglückt ist, eine annehmbare Deutung für die Identität von Methylglyoxalin und Oxalmethylin zu geben.

Die Wallachsche Formel für das Glyoxalin,

$$HN{=}C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH}}{\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagdown}{/\!\!/}}N,$$

nach welcher die quaternären Salze nach dem typischen Schema:

$$RN{=}C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CHCl}}{>}NR'$$

zu formuliren sind, wäre für die Deutung der beobachteten Reaktion ausreichend, da die wesentlich verschieden gebundenen Stickstoffatome auch ein verschiedenes Verhalten zeigen müssten.

Doch muss die Wallachsche Formel durch die enorme Beständigkeit des Glyoxalins den stärksten Säuren gegenüber, wie sie sich bei der Auffindung des Nitroglyoxalins zeigte, als unmöglich betrachtet werden, da man sicher annehmen müsste, dass das ausserhalb des Ringes

$$= C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH}}{\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagdown}{/\!\!/}}N$$

stehende Stickstoffatom der Imidgruppe durch Einwirkung von starken Säuren abgespalten würde. Durch die grosse Beständigkeit des Glyoxalins gegenüber starken Säuren ist es vielmehr als sehr wahrscheinlich anzunehmen, dass die Kohlenstoff- und Stickstoffatome im Glyoxalin einen

geschlossenen Ring bilden, wie es auch nach der von Japp verteidigten und von Wohl und Marckwald bestätigten Formel der Fall ist; ob aber die Anordnung der Atome im Glyoxalinring die bisher angenommene ist, kann noch nicht als endgültig entschieden betrachtet werden, weil nunmehr zwei wichtige Thatsachen vorliegen, die in keiner Weise mit Hülfe der Jappschen Formel eine befriedigende Deutung zulassen.

C. Alkylirte Glyoxaline und Monochloressigäther.

Da die im vorigen Abschnittte beschriebenen Versuche nicht nach allen Richtungen hin klare Resultate ergeben hatten, erschien es wünschenswert, noch auf einem anderen Wege zu versuchen, zu charakteristischen Spaltungsprodukten der Glyoxalinbasen zu gelangen.

Als Ausgangskörper dienten mehrere neue, höchst interessante Derivate des Glyoxalins, welche durch Einwirkung von Monochloressigäther auf die Alkylderivate der Base entstehen. Dieselben sollen zunächst beschrieben werden.

1. Methylglyoxalin und Monochloressigäther.

Mischt man Methylglyoxalin und Monochloressigäther im Verhältnis der Molekulargewichte, so erhält man eine klare, homogene Flüssigkeit, aus welcher allmählich, nach mehrstündigem Stehen schwere, ölige Tropfen sich abscheiden, sodass sich die Flüssigkeit in zwei Schichten trennt; erwärmt man dann noch einige Zeit auf dem Wasserbade, so erhält man nach vollendeter Reaktion einen zähen braunroten Syrup, welcher bald kristallinisch erstarrt.

Schneller kommt man zum Ziele, wenn man äquimolekulare Mengen der beiden Körper sofort nach der Mischung auf dem Wasserbade erwärmt. Unter starker spontaner Erhitzung, wobei der Chloressigäther ins Sieden gerät, vollzieht sich die Vereinigung. Der kristallinisch

erstarrte Körper wurde auf Thon abgepresst und stellte dann ein blendend weisses Präparat dar, welches aus äusserst feinen, verfilzten seidenglänzenden Nädelchen bestand, die nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 196 bis 197° zeigten. Der Körper ist sehr luftbeständig und sehr leicht löslich in Wasser, aus welchem er in der Kälte umkristallisirt werden kann. In Alkalien löst sich die neue Verbindung; dabei wird jedoch keine flüchtige Base abgeschieden. Das Additionsprodukt bildet sich quantitativ. War etwas Chloressigäther im Ueberschuss vorhanden, so bleibt ein Teil der neuen Verbindung mit demselben zu einem dicken Syrup gemischt, aus welchem jedoch mit Vorteil das Platinsalz gewonnen werden kann. Dieses fällt aus wässriger Lösung langsam, in grosskristallinischer Form als tiefgelbes Kristallpulver aus. Es ist in heissem Wasser löslich, und kann aus demselben leicht umkristallisirt werden, wobei es in Form rhombisch begrenzter Täfelchen erhalten wird. In absolutem Alkohol und Aether ist es unlöslich. Die Analyse zeigte, dass das Chlorplatinat eines Körpers vorlag, der die Zusammensetzung eines Additionsproduktes von $C_4H_6N_2$ und $CH_2Cl - COOC_2H_5$ hatte.

1. Bei einer Platin- und Chlorbestimmung, nach der von Wallach angegebenen Methode ausgeführt, gaben 0,2299 gr Subst. 0,0588 gr Pt und 0,2637 gr AgCl = 0,065235 gr Cl.

2. 0,0660 gr Subst. gaben 0,01720 gr Pt.

3. 0,1003 gr Subst. gaben 0,0266 gr Pt.

4. 0,1887 gr Subst. gaben 0,1776 gr CO_2 = 0,048436 gr C. und 0,0616 gr H_2O = 0,006844 gr H.

Berechnet für $[C_8H_{13}N_2O_2Cl]_2PtCl_4$	Gefunden I	II	III	IV
C = 25,66 %	—	—	—	25,66
H = 3,47 %	—	—	—	3,62
Cl = 28,47 %	28,37	—	—	—
Pt = 26,33 %	25,58	26,06	26,52	—

Das Additionsprodukt enthält das Chlor nur lose gebunden; mit Silbernitrat kann es quantitativ abgeschieden werden.

Die Aethergruppe der Verbindung ist sehr leicht verseifbar. Kocht man die wässerige Lösung nur kurze Zeit, und verdampft dann zur Trockne, so hinterbleibt eine farblose, strahlig kristallinische Masse. Eine Chlorbestimmung gab nur einen annähernd richtigen Wert für den Chlorgehalt des Körpers, der nur schwierig vollkommen trocken zu erhalten ist.

0,2278 gr Subst. gaben 0,1744 gr AgCl
= 0,043144 gr Cl

Berechnet für $C_6H_9N_2O_2Cl$	Gefunden
Cl = 20,17 %	18,95 %

Doch ergab die Analyse des Platinsalzes, welches, wie das des Aethers in ausgezeichnet schöner kristallinischer Form erhalten wird, dass die fragliche Verbindung die angenommene Zusammensetzung hat.

1. 0,1159 gr Subst. gaben 0,0328 gr Pt.
2. 0,0877 gr Subst. gaben 0,0248 gr Pt.

Berechnet für $[C_6H_9N_2O_2Cl]_2PtCl_4$	Gefunden I	Gefunden II
Pt = 28,46 %	28,30 %	28,28 %

Die verseifte Verbindung reagirt stark sauer; mit Barytwasser neutralisirt liefert sie ein kristallinisches Baryumsalz.

Spaltungsversuche wurden mit der aus Methylglyoxalin erhaltenen Verbindung nicht angestellt, sondern mit dem nachfolgend beschriebenen Additionsprodukt aus

2. Amylglyoxalin und Monochloressigäther.

Das erforderliche Amylglyoxalin wurde nach der von Wallach [1]) angegebenen Methode gewonnen; zur Reini-

1) Berichte XV, 651.

gung wurde die Base unter vermindertem Druck destillirt. Sie siedet konstant bei 121—123° bei einer Badtemperatur von 150—160° unter 12 mm Barometerstand.

Die Verbindung des Amylglyoxalins mit 1 Molekül Chloressigäther bildet sich viel träger, als das Additionsproduct der Methylbase. Erst nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade bei 100° ist die Reaktion vollendet, und die anfangs klare, leicht bewegliche, homogene Mischung der Base mit dem Chloressigäther ist in einen zähen, rotbraunnen Syrup übergegangen, der nicht kristallinisch wird. Der Körper erscheint im durchfallenden Lichte rotbraun, im auffallenden Lichte tief grün und stark fluorescirend. Die Verbindung löst sich leicht in Wasser und aus dieser Lösung fällt mittelst Platinchlorid ein ausgezeichnet charakterisirtes Platinsalz aus, welches in kaltem Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Durch die Analyse dieses Platinsalzes wurde die Zusammensetzung des Additionsproduktes als der Formel

$$C_8H_{14}N_2 . CH_2Cl — COOC_2H_5$$

entsprechend gefunden.

1. 0,1342 gr Subst. gaben 0,0305 gr Pt.
2. 0,1493 gr Subst. gaben 0,0339 gr Pt.

Berechnet	Gefunden	
für $[C_{12}H_{21}N_2O_2Cl]_2PtCl_4$	I	II
Pt = 22,90 %	22,72 %	22,70 %

Das Additionsprodukt des Amylglyoxalins ist nicht so leicht verseifbar, wie das der Methylbase. Nach längerem Kochen einer kleinen Menge der Verbindung mit Wasser wurde aus derselben das Platinsalz dargestellt und gefunden, dass die Zusammensetzung desselben der des unverseiften Aethers entsprach.

1. 0,0994 gr Subst. gaben 0,0226 gr Pt.
2. 0,1251 gr Subst. gaben 0,0281 gr Pt.

Berechnet	Gefunden	
für $[C_{12}H_{21}N_2O_2Cl]_2PtCl_4$	I	II
Pt = 22,90 %	22,74 %	22,46 %

Das Platinsalz der verseiften Verbindung verlangt 24,50 % Pt.

Endlich wurde noch versucht, ob sich aus dem Chloressigätheradditionsprodukte des Amylglyoxalins durch Kochen mit Alkalien charakteristische Spaltungsprodukte erhalten lassen, die einen Schluss auf die Constitution der Verbindung erlauben möchten. Dies ist nun zwar nicht eingetroffen. Jedoch ergab sich die interessante Thatsache, dass die Glyoxalinbase wieder regenerirt wird, dass also der angelagerte Chloressigäther wieder abgespalten wird.

Der Versuch ergab folgendes: 4 gr des Additionsproduktes wurden mit 4 gr Barythydrat in konzentrirter wässriger Lösung etwa 3 Stunden lang gekocht. Flüchtige basische Produkte traten dabei nicht auf. Alsdann wurde das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf destillirt und das Uebergehende in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Das Destillat hinterliess beim Eindampfen wenig eines kristallinischen, in Wasser sehr leicht löslichen Chlorhydrates einer Base. Aus der Analyse einer kleinen Menge des davon dargestellten Chlorplatinates ergab sich, dass das Platinsalz des mit Wasserdampf übergangenen, regenerirten Amylglyoxalins vorlag:

0,0813 gr Subst. gaben 0,0229 gr Pt

Berechnet	Gefunden
für $[C_8H_{14}N_2 . HCl]_2PtCl_4$	
Pt = 28,63 %	28,17 %

Der Spaltungsversuch mit Kali ergab das nämliche Resultat. Das in oben angegebener Weise gewonnene Chlorplatinat ergab bei der Analyse folgendes Resultat:

0,0592 gr Subst. gaben 0,0172 gr Pt.

Berechnet	Gefunden
Pt = 28,63 %	29,06 %

Die Menge des erhaltenen Chlorplatinats war zu gering, um sie durch Umkristallisiren reinigen zu können; daher die kleinen Abweichungen der Analysenresultate.

Das zurückgebildete Amylglyoxalin ist nämlich mit Wasserdampf nur schwer flüchtig. Im Destillationsrückstande konnte man es jedoch leicht in grösserer Menge nachweisen. Die mit CO_2 gesättigte, alkalische Flüssigkeit lieferte nach dem Eintrocknen durch Ausziehen mit absolutem Alkohol einen braunen Syrup, der auf Thon gebracht einen schneeweissen, feinnadelig kristallinischen Körper hinterliess, welcher als das bisher noch unbekannte Carbonat des Amylglyoxalins leicht erkannt werden konnte, indem er mit verdünnten Säuren unter Aufbrausen CO_2 entliess, mit Alkalien das in diesen und in Wasser unlösliche, in öligen Tropfen an der Oberfläche sich abscheidende und am Geruch erkennbare Amylglyoxalin lieferte.

Ueber die Constitution der Chloressigätheradditionsprodukte der alkylirten Glyoxaline lässt sich auf Grund der wenigen, bis jetzt bekannten Reaktionen dieser Körper noch nichts Bestimmtes sagen.

Doch ist es mit Rücksicht sowohl auf ihre Bildungsweise, als auch das charakteristische Verhalten gegen Alkalien sehr wahrscheinlich, dass in ihnen die Halogenwasserstoffsalze betaïnartiger Basen vorliegen, denen die allgemeine Formel zukommt:

$$C_n H_{2n-2} N \, . \, \overset{V}{N} \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown CH_2 \, . \, COOR \end{matrix}$$

Dabei bleibt es noch unbestimmt, an welchem der beiden Stickstoffatome der Glyoxalinbasen die Anlagerung des Chloressigäthers erfolgt ist.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Friedrich Rung, zu Köln-Ehrenfeld am 26. April 1867. Meine Eltern sind Franz Rung (†) und Helene, geb. Becker. Nachdem ich meinen ersten Unterricht in der Volksschule zu Ehrenfeld erhalten hatte, wurde ich zu Ostern 1879 in die Sexta des Kölner Realgymnasiums aufgenommen, welches ich Ostern 1888 mit dem Zeugniss der Reife verliess, um Mathematik und Naturwissenschaften zu studiren. Meine drei ersten Studiensemester war ich bei der Rheinischen Friedrich Wilhelms-Universität, Bonn, immatrikulirt. Bei seiner Berufung an die Universität Göttingen folgte ich Herrn Professor Wallach dorthin und widmete mich dem ferneren Studium der Naturwissenschaften, vorzüglich der Chemie, welche ich auch in Bonn hauptsächlich betrieben hatte.

Meine Lehrer waren: Die Herren Professoren und Dozenten in Bonn: Birlinger, Clausius, Kekulé, Ketteler, Klinger, Knoodt (†), v. Lilienthal, Minkowski, Neuhäuser, Richarz, Wallach; in Göttingen: Liebisch, Nernst, Riecke, Wallach, denen ich hiermit meinen wärmsten Dank ausspreche.

Herrn Professor Dr. O. Wallach, dessen unausgesetzter freundlichster und eingehendster Anregung und Unterstützung ich mich während meiner ganzen Studienzeit zu erfreuen hatte, bin ich in erster Linie zum grössten Danke verpflichtet, und es gereicht mir zu besonderer Freude, dies aussprechen zu dürfen.